4.

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS.

CONCOURS

POUR

UNE CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE ET DE PHARMACIE.

THÈSE

SUR LA QUESTION SUIVANTE :

DE L'ACTION DU CALORIQUE SUR LES CORPS ORGANIQUES.
APPLICATIONS AUX OPÉRATIONS PHARMACEUTIQUES.

Présentée et soutenue le mars 1838,

PAR J. DUMAS, D. M. P.,

MEMBRE DE L'INSTITUT, ETC.



PARIS.

IMPRIMERIE ET FONDERIE DE RIGNOUX ET Cᵉ,
IMPRIMEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,
Rue des Francs-Bourgeois-Saint-Michel, 8.

1838.

0 1 2 3 4 5 (cm)

COMPOSITION DU JURY.

Membres de la Faculté de Médecine.

MM. ORFILA, PRÉSIDENT.
MARJOLIN.
BROUSSAIS.
CLOQUET.
BOUILLAUD.
PELLETAN.
RICHARD.
ADELON.
FOUQUIER, SUPPLÉANT.

Membres de l'Académie royale de Médecine.

MM. ROBIQUET.
CAVENTOU.
BOUTRON-CHARLARD.
MÉRAT.
DE LENS, SUPPLÉANT.

CONCOURS

POUR

UNE CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE ET DE PHARMACIE.

QUESTION.

De l'action du calorique sur les substances organiques. — Applications aux opérations pharmaceutiques.

Sous le nom de *substances organiques*, on désigne les produits tirés du règne végétal et du règne animal; et par une ancienne habitude, on confond assez souvent sous cette dénomination des produits qui devraient être rapportés à trois classes très-différentes :

1° Des corps définis, cristallisables comme le sucre ou volatils comme l'alcool, qui sont toujours identiques, et qui prennent place parmi les composés chimiques les mieux caractérisés;

2° Des corps non cristallisables, non volatils, comme le ligneux, la fibrine, qui varient d'une plante à l'autre, d'un animal à l'autre, du moins à quelques égards, et qui doivent être rangés parmi les produits chimiques les moins définis;

3° Des mélanges, comme le bois, les écorces, les résines, les gommes-résines, le lait, le sang, etc., où l'analyse et le microscope démontrent l'existence d'un nombre plus ou moins grand de matières distinctes, associées en des proportions très-variables, selon l'origine du produit.

Si j'ajoute que le plus grand nombre des matières qui sont venues se ranger dans la première classe ont été découvertes par les chimistes modernes, et surtout que la distinction si nécessaire à établir entre ces trois classes de corps a été sentie dans ces dernières années seulement, on comprendra quel faible parti l'on peut tirer des observations des anciens chimistes pour la question qui nous occupe.

Prenez un ancien ouvrage de chimie, et vous verrez que s'il s'agit d'étudier en général les propriétés des matières organiques, c'est toujours le bois, l'amidon, c'est toujours la gélatine, le sang, qui sont pris pour exemples. Remontez plus haut, jusqu'au temps de Rouelle, et vous verrez qu'à cette époque on distillait à feu nu des plantes tout entières, et qu'on en retirait des produits toujours à peu près les mêmes, chose facile à comprendre, puisqu'en définitive c'est le ligneux de ces plantes qui en avait fourni la plus grande partie.

Du temps de Rouelle, on agissait comme si, pour reconnaître les caractères des espèces minérales, on eût étudié des roches très-compliquées. Il y a trente ou quarante ans, on tombait encore, sinon dans la même erreur, du moins dans une autre qui ressemble à celle que l'on eût commise, si pour établir les propriétés générales des composés de la chimie minérale, on se fût borné à étudier ceux que la nature donne tout formés.

Cette comparaison ne laisse rien à désirer, et elle va prouver en la poursuivant où se trouve la difficulté de la question proposée, si on veut l'envisager à un point de vue général. En effet, de même que toutes les substances qu'on appelle organiques proviennent des règnes organiques, de même aussi toutes les substances dont la chimie minérale s'occupe proviennent des minéraux proprement dits, ou du moins peuvent se rencontrer dans cette classe de corps; et cependant si l'on eût demandé à quelque chimiste, il y a quarante ans, de discuter l'action du calorique sur les minéraux, il est peu probable que cette discussion eût été de nature à produire autre chose qu'une exposition pure et simple des faits observés. C'est qu'avant de rattacher l'action de la chaleur sur les minéraux à des règles générales, il fallait décou-

vrir ces règles elles-mêmes, et que pour mettre celles-ci en évidence, il était nécessaire de grouper les corps en familles naturelles d'après leur composition intime.

En un mot, dans l'action de la chaleur sur les minéraux, il faut voir des cas particuliers. Pour avoir les lois générales du phénomène auquel ils se rapportent, il faut remonter à l'action de la chaleur sur les oxydes, les sulfures, les chlorures, sur les carbonates, sulfates ou silicates en général, sans s'inquiéter s'il s'agit de produits naturels ou artificiels. Les règles générales étant posées, il devient très-facile d'en faire l'application à un oxyde ou un sulfure naturel, à un carbonate, à un sulfate, ou bien encore à un silicate naturel.

Qu'un corps se trouve ou non à la surface de la terre, qu'il doive ou non prendre place dans nos collections minéralogiques, qu'importe quand il s'agit d'établir les lois générales d'un phénomène. L'étude de la nature n'admet pas cet alliage de conditions artificielles, et tout à fait fortuites, avec les conditions plus larges, les seules qui soient vraies, et qui appartiennent à l'essence même des questions que la philosophie naturelle embrasse.

Pour étudier avec profit l'action de la chaleur sur les substances minérales, il faut donc les envisager toutes, sans s'embarrasser si elles se trouvent dans la nature ou bien si elles sont un produit de nos opérations de laboratoire.

Cette étude n'est devenue vraiment utile que lorsqu'on a su définir exactement la nature de chaque substance minérale. Quand Lavoisier, remontant par un trait de génie aux vrais principes des corps, nous eut fait connaître les éléments minéraux actuels et la composition des corps binaires ou salins, il devint facile de dire : Voilà quelle est l'action de la chaleur sur les oxydes, voici comment elle se comporte avec les sulfures. Dès lors on put donner ces règles certaines qui embrassent tous les effets résultant de l'action de la chaleur sur les sels; on put même le faire avec tant de précision et de rigueur, qu'une logique sévère permet à chacun, en partant des propriétés des éléments d'un sel, d'arriver à coup sûr à dire comment la chaleur se comporte à

son égard, et de pénétrer par le raisonnement dans les moindres replis du phénomène.

Mais dans tout cela, concevons-le bien, la chimie minérale, assez vieille pour avoir appris à manier les corps dont elle s'occupe, a pu, se dégageant de toute préoccupation de leur origine, prendre ces phénomènes de haut, les prendre au point de vue philosophique, classer les corps d'après leur essence, et non d'après leur gisement à la surface du globe, établir enfin des règles tirées de la nature des choses et non des règles subordonnées au hasard des temps ou au hasard des lieux de l'observation.

Eh bien, s'il en est ainsi de la chimie minérale, comment concevoir que la chimie organique puisse dès à présent remonter à des règles sûres en ce qui concerne l'action de la chaleur sur les substances dont elle s'occupe? Où trouver ce fil qui pourrait seul nous guider au travers des mille détails des phénomènes que nous observons?

Si par substances organiques, on entend celles qui proviennent des plantes ou des animaux, si ces substances tirent essentiellement leur désignation de leur gisement, il est clair que nous n'avons rien à espérer de l'étude de la chaleur appliquée à des êtres ainsi définis. De même qu'on ne serait parvenu à rien de scientifique en étudiant l'action de la chaleur sur les minéraux, de même qu'on n'aurait pu en tirer que des documents purement pratiques, de même aussi, en appliquant la chaleur à toutes les substances provenant des plantes ou des animaux, sans prendre en considération leur nature intime, sans les classer d'après leur constitution réelle, on ne peut tirer de cette étude rien de grand, rien de sérieux; elle ne doit fournir que des faits détachés, utiles dans la pratique, mais qui n'intéressent pas encore la philosophie naturelle.

Quelle idée aurais-je de l'action de la chaleur sur les oxydes métalliques, si je bornais mon examen, sous ce rapport, aux oxydes naturels, si j'excluais de mon étude les oxydes de mercure, d'argent, d'or ou de platine? Retranchez de la série ces oxydes artificiels, les seuls que la chaleur puisse réduire, et vous ignoreriez peut-être encore aujourd'hui que les oxydes sont formés d'oxygène et d'un métal, vous ignoreriez

peut-être que les métaux, que l'oxygène, sont les vrais, sont du moins les principaux éléments de la chimie minérale.

Tel est l'état de la question en ce qui concerne la chimie organique. Voulez-vous étudier avec fruit, avec succès, l'action de la chaleur sur les substances organiques? Eh bien, commencez par établir de quels éléments les substances organiques se composent.

Rien de plus simple, s'il ne s'agissait que de découvrir que ces matières renferment du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, ou du moins quelques-uns de ces éléments empruntés à la chimie minérale. Rien de plus simple, s'il ne s'agissait que de classer les corps organiques en binaires, ternaires ou quaternaires, comme on le faisait autrefois, en tenant compte seulement du nombre et de la nature de leurs éléments minéraux.

Mais la question n'est plus là, et un exemple bien connu le fera sentir.

Quels sont les éléments derniers de l'alun de commerce? Sans doute du soufre, de l'oxygène, de l'hydrogène, du potassium et de l'aluminium? Mais, est-ce bien ainsi qu'il faut envisager la constitution de l'alun? Je ne le pense pas, et en cela je suis d'accord avec l'ensemble des chimistes.

Je vois qu'à l'aide d'une douce chaleur, l'alun perd de l'eau; qu'une chaleur plus forte en expulse du gaz sulfureux et de l'oxygène; qu'une température plus élevée fait dégager une nouvelle quantité de ces deux gaz, et qu'en définitive, il reste un résidu formé de potasse et d'alumine.

Ces phénomènes s'expliquent de la manière la plus simple, en rappelant les notions suivantes:

1° L'alun cristallisé est formé d'alun sec et d'eau.

2° L'alun sec est formé de sulfate de potasse et de sulfate d'alumine.

3° Le sulfate d'alumine, facile à décomposer, est formé d'acide sulfurique et d'alumine.

4° Le sulfate de potasse, plus stable, est formé d'acide sulfurique et de potasse.

Dès lors, je vois que l'eau qui se dégage d'abord existait dans le sel; que l'acide sulfureux et l'oxygène obtenus ensuite proviennent du sulfate d'alumine; qu'enfin l'acide sulfureux et l'oxygène dégagés en dernier lieu, résultent de la décomposition du sulfate de potasse qui perd son acide par l'influence de l'alumine sur sa propre base.

Et j'arrive ainsi à comprendre que dans un sel hydraté il faut voir le sel et l'eau qui le constituent; dans un sel double, les deux sels dont il est formé; dans des sels simples, leurs acides et leurs bases, et tout cela bien avant de prendre en considération les éléments derniers du sel, qui peuvent n'intervenir pour rien dans le plus grand nombre des phénomènes que j'ai besoin d'étudier ou d'expliquer.

Ainsi des matières organiques. Entre leurs éléments, carbone, hydrogène, oxygène, azote, etc., et ces matières elles-mêmes, il y a presque toujours toute la distance qui sépare l'alun cristallisé du soufre, de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'aluminium et du potassium qui en font néanmoins partie. Il y a en ce qui les concerne, autant et plus de composés intermédiaires à prendre en considération.

Il faut même, à l'égard des matières organiques, aller plus loin encore. En effet, tandis que le plus grand nombre des matières minérales binaires semblent formées par l'union directe de leurs éléments, dans les matières organiques, au contraire, on est conduit presque toujours à admettre l'existence de corps composés, qui jouent néanmoins le rôle dévolu ailleurs aux corps simples.

En chimie minérale, les radicaux paraissent simples; en chimie organique, tous les radicaux isolés jusqu'ici, ou admis par hypothèse, sont des radicaux composés.

Or il faudrait connaître ces radicaux, il faudrait savoir quelles lois ils suivent dans leurs combinaisons avec les éléments, il faudrait posséder des formules rationnelles de toutes les substances organiques, pour songer à discuter sérieusement l'action de la chaleur sur cette classe de corps.

Combien nous sommes loin d'en être parvenus à ce point de perfection dans l'étude de la chimie organique! Assez avancés pour être

convaincus qu'il ne suffit plus de voir dans les substances organiques un groupe de corps liés par une origine commune, nous le sommes trop peu pour savoir quelles sont les liaisons plus réelles que leur nature intime établit entre eux.

Et c'est bien là que se manifeste tout le parti qu'on peut tirer des nouvelles vues sur lesquelles repose la chimie organique. Admettez, en effet, que tous les corps organiques aient été analysés, que leur formule rationnelle ait été fixée par des expériences convenables, et dès lors, j'en suis convaincu, l'action de la chaleur se déduira si clairement de ces formules et des propriétés les plus générales des corps dont il s'agit, qu'on pourra la découvrir par le raisonnement seul dans une multitude d'occasions.

Tandis que dans l'état actuel des choses, bien que l'on se soit aidé d'expériences infinies, l'action de la chaleur sur les corps organiques peut se raconter sans doute; mais, dans le plus grand nombre des cas, elle ne saurait se déduire logiquement de quelques-uns de ces principes scientifiques simples et féconds, qui une fois posés nous offrent ailleurs des guides fidèles, des guides infaillibles.

C'est qu'en étudiant l'action de la chaleur sur les corps organiques, on a non-seulement à s'occuper de corps dont la nature est encore presque toujours obscure, mais, bien plus, on est forcé de démêler la manière d'agir d'une force dont les effets sont peu propres à dévoiler la nature des corps.

En veut-on la preuve, il suffit de remonter à l'exemple de l'alun que l'on vient de citer tout à l'heure. Excepté l'eau qui se dégage, tous les autres produits, l'acide sulfureux, l'oxygène et l'aluminate de potasse, n'existaient pas. Ils ont pris naissance sous l'influence de la chaleur, et, si l'on ne savait par d'autres épreuves que l'acide sulfureux et l'oxygène proviennent de l'acide sulfurique existant dans le sel, on pourrait se livrer à bien des suppositions inexactes avant de rencontrer la vérité sur leur origine.

La chaleur, quand il s'agit de chimie minérale, est donc une force qui donne naissance à des produits dont la formation est déterminée

par leur stabilité, et non à des composés qui aient quelque liaison nécessaire avec ceux que le corps renferme réellement.

Il en est de même de la chaleur appliquée aux substances organiques. Qui serait assez insensé pour prétendre que le bois est formé de charbon, de goudron, de vinaigre, d'eau et des gaz carburés que donne la distillation du bois? Comment admettre, dans une circonstance plus simple, que le sucre soit formé d'eau et de caramel?

Les produits obtenus par l'application de la chaleur sur les substances organiques renferment, dans un autre ordre, les éléments qui existaient dans la matière employée; voilà tout ce qu'on peut dire à ce sujet.

La chaleur agit sur les substances organiques comme les ferments. Depuis que l'on sait, par exemple, que, sous l'influence de l'émulsion d'amandes, l'amygdaline se transforme en huile d'amandes, en acide cyanhydrique, en sucre, en acide formique et en eau, qui serait tenté de considérer l'action des ferments comme susceptible de nous éclairer sur l'arrangement moléculaire des corps?

Ainsi, quand la levure de bière convertit le sucre en alcool et acide carbonique, elle ne prouve probablement en rien la préexistence de l'acide carbonique dans le sucre.

Et de même, quand la diastase convertit l'amidon en sucre de fruits, l'on peut penser maintenant qu'elle ne donne aucune garantie de la préexistence du radical quelconque du sucre de fruits dans l'amidon.

C'est que la chaleur, l'électricité, les ferments, sont des forces qui, sans s'arrêter à l'arrangement des particules du corps, portent leur action sur les éléments de ces particules elles-mêmes, et les isolent ou les associent d'après de nouvelles lois.

C'est que pour découvrir la formule rationnelle d'un corps, il faut l'attaquer par des agents tout autres et dont la nature est déterminée par des règles qui semblent à peu près certaines.

Ainsi, que l'on ait à faire l'analyse d'un sel minéral, on cherchera sans hésiter à déplacer sa base par une base, son acide par un acide.

Qu'il s'agisse d'un composé binaire, et l'on aura recours à des éléments pour déplacer ceux que le corps renferme, à un métal pour déplacer son métal, à un corps non métallique pour mettre en liberté celui qu'il contient.

Si l'on veut analyser le nitrate de cuivre, on précipite l'oxyde de cuivre par la potasse, et on déplace l'acide nitrique par l'acide sulfurique. S'agit-il d'analyser la magnésie, on en chasse l'oxygène au moyen du chlore, et on décompose le chlorure de magnésium par le potassium.

Au lieu d'attaquer les sels par des bases ou des acides, au lieu d'attaquer les composés binaires par des éléments, renversez cet ordre, et vous n'obtiendrez plus que des résultats tout à fait impropres à vous éclairer sur la constitution intime du corps.

Tel est aussi l'état de la question en chimie organique.

Ce qui a jeté quelque lumière sur la nature des éthers composés qu'on assimile aux sels, c'est l'action que les bases exercent sur eux.

Ce qui a conduit à découvrir la théorie des combinaisons du benzoyle, qu'on assimile aux composés binaires de la chimie minérale, c'est l'action que les corps simples exercent sur elles.

L'on peut donc poser comme règle, que, pour découvrir la formule rationnelle d'un composé organique, il faut étudier l'action qu'exercent sur lui des corps du même ordre que ceux dont il est formé. Ainsi, du moins, c'est là mon opinion, nous ne trouverons pas dans l'étude de l'action de la chaleur sur les substances organiques, comme on l'entend communément, un moyen de découvrir leur véritable nature en dissociant les combinaisons dont ils sont formés, mais bien un moyen de faire naître le plus souvent des combinaisons nouvelles.

Mais la chaleur agit déjà sur les matières organiques bien avant d'en déterminer la décomposition; elle se combine avec elles comme avec toute espèce de matière; elle entre en quantité plus ou moins grande dans ces corps, et la mesure de cette quantité est d'un haut intérêt, car elle peut jeter la plus vive lumière sur la classification des matières organiques en familles naturelles : on sait, en effet, qu'il existe

une relation entre la chaleur spécifique d'un corps et le poids de sa molécule.

La chaleur peut fondre, peut volatiliser beaucoup de matières organiques. Quand elle les convertit ainsi en gaz ou en vapeurs, elle sépare généralement leurs atomes en un petit nombre de particules gazeuses. En général, chaque atome en donne quatre, rarement deux, bien plus rarement six; et cette détermination est aussi d'un grand secours en ce qui concerne la classification naturelle de ces corps. Il est évident que les corps qui se ressemblent par le mode de division de leurs atomes, quand ils prennent l'état gazeux, et quand d'ailleurs ils appartiennent au même groupe de substances, sont plus rapprochés l'un de l'autre que ceux qui s'éloignent sous ce point de vue : et ici il ne s'agit pas d'une de ces propriétés extérieures du corps, qui peuvent varier sans que sa nature intime en soit affectée, bien au contraire, il s'agit de l'une de ses propriétés les plus essentielles, puisqu'elle se lie à l'arrangement intérieur de la molécule elle-même. En veut-on un exemple, il me suffira de rappeler qu'un atome d'éther oxalique donne deux volumes de vapeur; tandis qu'un atome d'éther acétique en donne quatre. Si maintenant on demandait duquel de ces deux corps l'éther benzoïque se rapproche le plus, en voyant qu'il donne lui-même quatre volumes de vapeur, on ne serait pas longtemps embarrassé, et le rapprochement fait ainsi serait confirmé par tous les faits connus.

Le premier effet vraiment chimique de la chaleur, consiste en des changements isomériques qu'elle produit quelquefois dans les corps, c'est-à-dire en des changements tels, qu'ils revêtent des propriétés nouvelles sans que leur composition soit altérée en rien. Quoi de plus remarquable à cet égard, que cette belle expérience de MM. Liebig et Wöhler, sur la production de l'acide cyanique hydraté. C'est un corps volatil, liquide, qui s'obtient en distillant l'acide cyanurique, et en forçant les vapeurs qui se dégagent, à passer au travers d'un tube refroidi jusqu'à 18 ou 20° au-dessous de zéro. Le liquide étant obtenu, retirez le tube qui le renferme du mélange réfrigérant, et vous verrez bientôt la liqueur, à mesure que sa température s'élève, se troubler, devenir

laiteuse et se solidifier successivement en produisant des décrépitations ou plutôt une succession de véritables explosions : l'acide cyanique hydraté disparaît, et vous trouvez à sa place de l'acide para-cyanurique, qui possède la même composition que lui. Ainsi, la chaleur que l'acide cyanique reçoit en passant de — 10 à + 10, par exemple, suffit pour déterminer ce changement dans l'arrangement de ses molécules, qui en fait un corps tout nouveau et tout différent.

Quoi de plus curieux que cette belle expérience de M. Pelouze, dans laquelle cet habile chimiste a vu l'acide maléique, chauffé à 140°, fondre d'abord, puis se transformer peu à peu en petits cristaux blancs, qui constituent un nouvel acide, l'acide paramaléique, tout différent du premier par ses propriétés, quoiqu'il en ait exactement la composition.

Ces changements isomériques, c'est-à-dire cette conversion d'une matière en une autre sans que la composition du corps soit altérée, voilà le premier effet chimique de la chaleur.

C'est là une découverte de la chimie moderne, qui semble avoir voulu justifier les anciens alchimistes de l'obstination avec laquelle ils ont cherché à produire par l'emploi du feu cette conversion, qu'on pourrait appeler isomérique d'un métal en un autre métal.

Nous verrons plus loin tout le parti qu'on peut tirer de ces observations pour expliquer les changements que certaines matières organiques ou organisées éprouvent de la part du feu, et dont il serait impossible de se rendre compte, si l'on ne s'appuyait sur des exemples de la nature de ceux que nous venons de citer.

Quand ces changements isomériques se présentent, ils précèdent toujours la décomposition de la matière : enfin celle-ci se manifeste à son tour.

Ainsi, indépendamment des modifications que la chaleur fait éprouver aux substances organiques considérées au point de vue physique, indépendamment des modifications isomériques qu'elle peut faire naître entre elles, ces substances sont toutes capables de subir de profondes altérations dans leur constitution chimique quand on les expose

à une température convenablement élevée; elles tendent à fournir alors des produits faciles à prévoir.

On peut établir, comme règle générale, qu'à une température rouge-blanc et même au-dessous, presque toutes les substances organiques se décomposent, leurs éléments prenant un arrangement tel qu'il en résulte des composés binaires de la nature minérale.

Ainsi, quand une substance organique est exposée à l'action d'une haute température, il tend à se produire :

De l'eau,
De l'acide carbonique,
De l'oxyde de carbone,
De l'hydrogène,
De l'hydrogène carboné,
De l'ammoniaque,
De l'azote,
Du carbone.

On peut donc retrouver à l'état libre trois des éléments de ces matières, c'est-à-dire l'hydrogène, le carbone, l'azote; mais jamais on ne trouve d'oxygène libre dans ces produits, et on conçoit bien qu'il en soit ainsi, puisque dans les matières connues, il n'y a jamais assez d'oxygène pour convertir le carbone en acide carbonique et l'hydrogène en eau.

Mais si au lieu d'élever la température au rouge blanc, on la porte seulement au rouge, il pourra se former beaucoup de composés qui sont capables de résister à une température élevée, quoiqu'ils appartiennent encore à la classe des substances dont la chimie organique s'occupe.

Ainsi l'on pourra obtenir et l'on obtiendra fréquemment, outre les corps déjà cités :

Divers carbures d'hydrogène gazeux, liquides ou solides;
De l'acide acétique et divers acides pyrogénés,
De l'acétone,
De l'esprit de bois,

De l'aldehyde,

De la créosote et divers produits résinoïdes,

Des composés ammoniacaux.

De ce que ces corps prennent naissance, quand on chauffe une substance organique au rouge, de ce qu'ils se forment même quand on fait passer une matière organique en vapeurs au travers d'un tube rouge, il n'en faut pas conclure qu'elles soient elles-mêmes capables de résister véritablement à une chaleur rouge.

Dans la distillation d'une matière organique, d'un morceau de bois, par exemple, la température se propageant lentement de la circonférence au centre, on peut être certain qu'avant que le centre soit parvenu à la chaleur rouge, il aura dû passer par tous les degrés inférieurs ; il l'aura fait lentement et aura pu fournir, par conséquent, tous les produits qui résultent de l'action d'une température plus basse sur le bois.

Quand on fait passer la matière en vapeur au travers d'un tube incandescent, il semble, au premier abord, que la température doit être plus uniforme; mais l'expérience vient nous apprendre qu'à moins de précautions très-particulières, il y a encore de grandes inégalités dans la température que les diverses portions de la vapeur ont subie. Si le courant de vapeur est trop rapide, la température du tube s'abaisse intérieurement, et quoiqu'à l'extérieur elle paraisse rouge, il peut en être tout autrement à l'intérieur.

En supposant le courant de vapeur convenablement lent, il reste encore une différence nécessairement fort grande entre l'effet produit sur les parties de la vapeur qui, léchant les parois du tube, s'échauffent par contact, et celles qui, demeurant à peu près dans la direction de l'axe, ne s'échauffent que par le rayonnement intérieur.

On a peine à croire combien il faut de précautions pour porter réellement à la chaleur rouge toutes les parties d'un gaz ou d'une vapeur. Ce n'est qu'en les faisant passer très-lentement au travers d'un long tube vertical rempli de fragments de porcelaine ; ce n'est qu'en les

faisant entrer par la partie supérieure du tube et sortir par la partie inférieure que l'on parvient à obtenir un tel résultat.

Du reste, ne nous plaignons pas qu'il en soit ainsi, car si les effets produits par l'action du feu sur les substances organiques se montrent moins simples, d'un autre côté, nos opérations de laboratoire, celles des arts nous fournissent par cela même une multitude de produits nouveaux et importants que nous n'aurions découverts qu'à la longue, s'il eût fallu, pour les produire, exécuter des opérations spéciales.

Si on obtient à une chaleur rouge apparente, des corps qui possèdent la composition générale des matières organiques, à plus forte raison pourra-t-il s'en former de tels, quand la température, au lieu de s'élever jusqu'au rouge, ou à peu près, demeurera bornée dans des limites que l'on peut placer entre 120° et 400°, par exemple. Alors, pourvu qu'elles soient volatiles, la plupart des matières organiques pourront prendre naissance : alors on pourra plus aisément maintenir la température constante, quoique ce soit encore chose difficile, et l'on parviendra par ce moyen à produire des effets simples et bien caractérisés.

Il ne faut pas croire néanmoins que dans ces circonstances les matières volatiles soient les seules qui puissent se former ; il apparaît aussi des matières nouvelles, fixes, presque toujours brunes ou noires, faisant généralement fonction d'acide, et composées constamment, chose singulière, de carbone uni à de l'oxygène et de l'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau. Ces matières sont toujours plus carbonées que le bois lui-même ; le caramel, l'acide japonique, l'acide ulmique, l'acide métagallique en donnent divers exemples.

Quels sont les produits que les matières azotées donnent en pareille occasion : c'est une question qui n'est pas résolue. On ne saurait croire néanmoins que les matières azotées fusibles, qui laissent un charbon volumineux par la distillation, et qui laissent un charbon azoté, ne soient pas converties d'abord en acides azotés, analogues à l'acide azulmique de Boullay, et correspondant à ceux que les matières non azotées fournissent : c'est une question qui mérite l'examen.

On a cherché, dans ces derniers temps, à préciser très-exactement les conditions les plus favorables à l'étude de l'action de la chaleur sur les matières organiques décomposables au feu. M. Robiquet, M. Pelouze, ont établi comme règle à ce sujet, qu'il convient d'élever doucement la température du corps dans une petite cornue, par exemple, jusqu'à ce qu'il apparaisse quelque dégagement de gaz ou de vapeur, ou bien encore jusqu'à ce qu'il y ait quelque modification apparente dans l'état du corps. Dès qu'un phénomène de ce genre commence à se manifester, il faut s'attacher à maintenir la température constante pendant tout le temps nécessaire à son entier accomplissement.

Cette règle paraît si naturelle, qu'on est tout surpris de voir M. Robiquet, qui depuis longtemps a proclamé l'utilité des distillations faites à température constante, prouver maintenant par d'incontestables exemples, qu'il faut souvent les abandonner pour en revenir aux brusques distillations faites à feu nu ; mais cette contradiction s'explique, si l'on se rappelle que dans bien des occasions ces distillations lentes commencent par produire des changements isomériques qui dénaturent le corps employé, et qui portent de grands troubles dans les résultats. De telle sorte, qu'au lieu de simplifier les effets obtenus, la distillation lente peut les compliquer singulièrement.

Je termine cet aperçu général, en rappelant que dans ces dernières années, M. Pelouze, généralisant quelques phénomènes observés par d'autres chimistes et par lui-même, a cru pouvoir établir en principe, au moins en ce qui concerne la formation de ce qu'on appelle les acides pyrogénés, qu'en général ces corps prennent naissance par une perte d'eau ou d'acide carbonique qu'éprouve le corps dont ils proviennent.

Cette règle paraît vraie, mais il n'en faudrait pas conclure qu'à la distillation, les acides décomposables au feu ne donneront autre chose que de l'eau, de l'acide carbonique et des acides pyrogénés. L'expérience prouve qu'on serait singulièrement trompé, si l'on comptait sur des résultats aussi simples.

Sous l'influence de la chaleur, tous les acides du soufre donnent de l'acide sulfureux; tous les oxydes de l'azote produisent de l'acide hypoazotique; tous les composés oxydés du phosphore, se convertissent en acide phosphorique. Pourquoi cela? C'est que l'acide sulfureux, l'acide hypoazotique, l'acide phosphorique, sont les composés oxygénés les plus stables, que le phosphore, l'azote et le soufre, puissent produire.

N'en serait-il pas ainsi tout simplement des matières organiques? Ces matières, exposées à l'action du feu, ne chercheraient-elles pas à former les composés les plus stables qu'elles puissent produire, eu égard à leur constitution et à la température. J'avoue que c'est là l'opinion à laquelle l'ensemble des expériences me conduirait, si j'étais forcé d'en adopter une maintenant. Mais j'avoue aussi que les expériences me paraissent encore bien peu nombreuses pour un si vaste sujet.

En résumé, si j'ai bien fait comprendre les divisions naturelles de la question qui m'est proposée, on doit voir qu'elle se partage en quatre points principaux;

1° Combinaison de la chaleur avec les matières organiques sans changement d'état. Chaleurs spécifiques de ces matières;

2° Changements d'état produits par la chaleur agissant sur les matières organiques. Densité des vapeurs de ces matières;

3° Changements isomériques produits par l'action de la chaleur sur les matières organiques;

4° Décomposition des matières organiques par la chaleur.

Nous allons examiner successivement ces divers points.

§ I. *De la chaleur spécifique des matières organiques.*

Si on mélange 2 kilogr. d'eau, l'un à 100° de température, l'autre à 0°, le mélange présentera une température qui sera exactement la moyenne des deux, c'est-à-dire de 50°; mais si, au lieu de prendre deux masses égales d'eau, on prend 1 kilogr. d'eau à 14° et 1 kilogr.

de mercure à 100°, par exemple, on obtient un mélange qui, loin d'offrir la température moyenne de ces deux corps, c'est-à-dire 57°, présente une température bien plus basse, car elle n'est que de 17°. Tandis que le kilogramme de mercure perdait 83°, le kilogramme d'eau n'en gagnait donc que 3° : ainsi, il faut que le mercure perde 28° pour que l'eau en gagne 1, et ce rapport exprime ce que l'on appelle la chaleur spécifique de ces deux corps ; celle de l'eau étant représentée par l'unité, celle du mercure le sera par $\frac{1}{28}$ environ.

On suppose ici que les corps sont comparés à poids égaux ; mais si, au lieu d'en agir ainsi, on cherche par l'expérience ou le calcul quelles sont les quantités de deux corps différents qui exigeront pour passer de 0° à 10°, par exemple, les mêmes quantités de chaleur, on trouve que ces quantités sont généralement proportionnelles à leurs poids atomiques respectifs, selon la belle remarque de MM. Dulong et Petit.

Ainsi, par exemple, que l'on prenne 201 kilogr. de soufre, 339 kilogr. de fer, 403 kilogr. de zinc, 675 kilogr. d'argent ou 1294 kilogr. de plomb, il faudra pour toutes ces quantités si diverses la même quantité de chaleur, s'il s'agit de faire passer le corps de 0° à 10°, par exemple.

Je désirais depuis longtemps qu'on pût trouver un appareil convenable pour déterminer la chaleur spécifique des substances organiques sans les altérer, sans les perdre, et surtout en procédant avec la rapidité et la précision qu'exige la nature de nos études actuelles, où il faut agir sur une foule de corps et où les différences à observer sont si petites d'une substance à l'autre.

Je crois avoir atteint ce but, en imaginant l'appareil très-simple que je vais faire connaître et qui rendra, je l'espère, les plus grands services à la chimie organique. Vers la fin de l'année, quand j'aurai pu consacrer les loisirs des vacances à multiplier les déterminations de chaleur spécifique, comme je le désire, je ferai connaître les résultats généraux auxquels on est conduit par la comparaison des principales substances organiques sous ce rapport.

L'appareil se compose d'un vase destiné à contenir la substance et d'une enceinte. Le vase est en platine. C'est un réservoir cylindrique, dont l'axe est occupé par un thermomètre. L'enceinte est en cuivre ou en argent. Dans son épaisseur on place de l'eau dans laquelle plongent un ou deux thermomètres destinés à indiquer sa température.

Pour faire une expérience, on met dans le vase la matière à essayer, et on porte le tout à la température de 30 ou 40°. D'un autre côté, on amène l'enceinte à une température inférieure de 5 ou 6° à celle de l'appartement où l'on veut opérer. On place alors le vase dans l'enceinte, on ferme l'ouverture supérieure par un disque de liége, et on abandonne l'expérience à elle-même.

Quand la température de l'enceinte est parvenue à 5 ou 6° au-dessus de la température de l'appartement, on détermine avec la plus grande attention la température indiquée par les trois thermomètres, et l'on a tout ce qui est nécessaire pour trouver exactement la chaleur spécifique du corps.

En effet, la chaleur perdue par le vase s'est distribuée dans l'enceinte, et si celle-ci a reçu d'abord une autre portion de chaleur par le rayonnement des parois de l'appartement ou le contact de l'air, alors que sa température était inférieure à celle de l'appartement, elle en a perdu ensuite une quantité semblable, lorsque sa température est devenue plus élevée que celle du lieu de l'observation.

Ce petit appareil réalise donc la méthode des mélanges avec le perfectionnement essentiel de Rumford, et permet d'opérer avec exactitude et célérité, sans altérer la substance essayée. Comme son emploi n'exige autre chose qu'une balance, et qu'il ne faut aucun calcul pour arriver au résultat cherché, j'ose me flatter qu'il deviendra bientôt général et que les chimistes ne manqueront pas à l'avenir de faire entrer la détermination de la chaleur spécifique des corps parmi les éléments qu'il importe de déterminer quand on les étudie.

§ II. *Changements d'état des matières organiques; détermination de la densité de leurs vapeurs.*

Parmi les matières organiques, il en est de solides, de liquides, et l'on compte même dans le nombre de véritables gaz comme le monohydrate de méthylène, le chlorhydrate ou le fluorhydrate de méthylène.

La chaleur peut souvent, sans leur faire subir d'altération, déterminer la fusion de celles qui sont solides; elle fait souvent aussi passer à l'état de vapeur celles qui sont liquides et même quelquefois celles qui sont solides.

Tout le monde sait qu'au moment de la fusion des solides ou de la conversion des corps en gaz ou en vapeur, il y a une absorption de chaleur qui devient insensible au thermomètre, et que l'on désigne sous le nom de chaleur latente.

La chaleur latente des corps organiques n'a pas été déterminée. Du reste, à peine si l'on possède quelques déterminations précises à ce sujet en ce qui concerne les corps inorganiques. Qu'il me soit permis de signaler aux physiciens l'intérêt que présenteraient des déterminations de la chaleur latente pour des corps isomorphes, comme l'alcool et l'esprit de bois, par exemple; comme l'éther acétique et l'acétate de méthylène; comme l'éther benzoïque et le benzoate de méthylène, etc. N'est-il pas probable que l'on découvrirait entre ces corps, sous ce point de vue, des relations très-simples? Avec de tels corps d'ailleurs, les expériences n'offriraient aucune difficulté.

Il est un certain nombre de substances organiques qui peuvent passer à l'état de fluide élastique, lorsqu'on les porte à une température convenable. Les vapeurs qui en résultent sont plus ou moins denses; mais comme leur densité offre toujours un rapport simple avec le poids atomique des corps, elle est devenue, entre les mains des chimistes, un moyen aussi commode qu'efficace de vérification pour leurs analyses.

La théorie des éthers, ou plutôt les expériences qui ont servi à la

fonder, eussent été presque impossibles, si l'on n'avait eu recours à la densité de la vapeur de ces corps, pour se guider dans leur examen. M. Liebig eût certainement évité l'erreur, si légère d'ailleurs, qu'il avait commise dans l'analyse du chloral et du chloroforme, s'il eût pris en considération la densité de la vapeur de ces corps. Je n'hésite point à ajouter, qu'un chimiste qui voudrait tirer quelque parti de l'examen de ces carbures d'hydrogène mélangés, qui constituent le naphte, l'huile de caoutchouc et les huiles pyrogénées fournies par divers corps, devrait se guider constamment par la densité de la vapeur de ces produits, comme l'ont fait MM. Pelletier et Walter, dans leurs importantes recherches sur l'huile de résine.

En effet, quand on exécute l'analyse élémentaire d'une substance organique, on trouve des rapports et non des nombres absolus. Cette analyse nous apprend que le carbone et l'hydrogène sont, par exemple, dans un rapport tel, que pour un atome de carbone, il y en a un d'hydrogène; et si l'on s'arrête là, on trouve que le méthylène, le gaz de l'huile, le gaz oléfiant, le cétène, la paraffine et bien d'autres produits satisfont également à cette condition.

Mais que la densité du gaz ou de la vapeur vienne vous apprendre que dans chacun de ses volumes il en renferme 2 de carbone et 2 d'hydrogène, et dès lors vous savez qu'il s'agit de gaz oléfiant, et pas d'autre chose.

Quand un corps est volatil, qu'il ne fournit pas aisément de combinaison nette et définie, la densité de sa vapeur donne l'unique moyen de fixer sa formule. Quand il contracte des combinaisons, cette densité n'est plus qu'un moyen de vérification auxiliaire; mais on ne saurait trop en recommander l'emploi aux chimistes; il leur épargnera bien des erreurs, et il les conduira de plus à découvrir des lois physiques d'un haut intérêt.

En effet, dans les densités déterminées, et dont nous donnons ici un tableau complet, on observe quelques lois simples, et qu'il serait fort important de soumettre à de plus nombreuses vérifications.

1° Les substances organiques essayées donnent toutes, en prenant leur poids atomique pour exact, plus d'un volume de vapeur.

2° Ordinairement chaque atome correspond à quatre volumes; plus rarement à deux seulement.

3° Cependant le forméthylal donne six volumes de vapeur, et l'acide acétique hydraté n'en produit que trois. Ce sont les seules substances connues qui ne suivent pas le mode de division par deux ou par quatre.

D'ailleurs, rien de plus facile que de déterminer la densité de la vapeur d'une substance, quand elle est régulièrement volatile, quand on peut la distiller sans l'altérer. Tout le monde sait que M. Gay-Lussac nous a fait connaître une méthode exacte et parfaitement applicable jusque vers 150°, et que j'ai d'onné moi-même un procédé généralement suivi maintenant, qui est d'un emploi plus commode et qui permet d'opérer jusqu'au degré du ramollissement du verre.

Mon procédé consiste à placer la substance dans un ballon dont on a effilé le col, à plonger celui-ci dans un bain, et à élever la température jusqu'à 30 ou 40° par delà le point d'ébullition de la matière; celle-ci, en entrant en vapeur, expulse l'air du ballon, de telle sorte que le vase ne contient plus que de la vapeur pure; on en ferme alors le bec au chalumeau, puis on le pèse et on mesure sa capacité; on a ainsi le poids, le volume, la température et la pression de la vapeur, c'est-à-dire tous les éléments nécessaires pour calculer sa densité.

Mais ce procédé, quoique bien plus général que celui de M. Gay-Lussac, ne suffit pas encore à tous nos besoins; s'il paraît presque toujours applicable, c'est qu'on remarque peu certaines substances volatiles, mais dont la volatilité ne se manifeste que sous des conditions très-spéciales. En effet, sous le rapport de leur conversion en vapeurs, on peut diviser les substances organiques en plusieurs classes bien distinctes.

1° Celles qui sont capables de bouillir sans aucune altération sous la pression atmosphérique. L'alcool, l'esprit de bois; la plupart de leurs éthers; beaucoup de carbures d'hydrogène; le camphre et générale-

ment les produits dont le poids atomique est faible; ou bien ceux qui, ayant un poids atomique élevé, contiennent beaucoup d'hydrogène, sont dans ce cas. — Rien de plus aisé que de prendre la densité de leur vapeur par mon procédé.

2° Celles qui peuvent réellement bouillir sous la pression de l'atmosphère, mais non sans s'altérer partiellement. L'huile de citron et beaucoup d'huiles volatiles, les acides gras, la glycérine, et beaucoup de carbures d'hydrogène sont dans ce cas. On peut souvent encore prendre la densité de leur vapeur dans mon appareil, pourvu qu'on emploie peu de matière et qu'on s'élève le plus haut possible au delà de son point d'ébullition. La première de ces précautions a pour objet de diminuer la masse de la matière que la chaleur peut altérer; la seconde est destinée à prévenir l'erreur que la moindre volatilité de la matière pyrogénée pourrait occasionner.

En général, la densité de la vapeur de ces matières se montre trop forte dans les premiers essais, et elle se rapproche de plus en plus du calcul, à mesure que l'on réalise mieux les conditions que je viens d'énoncer.

3° A côté de ces matières qui ne peuvent bouillir sans s'altérer un peu, mais qui néanmoins sont distillables, se trouvent des produits qui, tout en étant volatils, possèdent un point d'ébullition si voisin de leur point de décomposition, qu'il est réellement permis de commettre à leur égard les erreurs les plus singulières.

Ainsi, selon la manière dont l'essai sera exécuté, on peut être conduit à dire que l'indigo est parfaitement volatil ou qu'il ne l'est pas du tout.

Qu'on mette de l'indigo pur dans une petite cornue et qu'on essaye de le distiller, on verra la matière fondre, se boursoufler, donner quelques traces de gaz et d'huile, laisser un volumineux charbon, mais sans fournir trace d'indigo sublimé.

Qu'au contraire on fasse tomber sur une plaque d'argent convenablement chauffée par une petite lampe à alcool, quelques portions de

ce même indigo pur, et on le verra se sublimer tout entier sans laisser la moindre trace de charbon sur la plaque.

Dans cette expérience, l'espace limité que présente la cornue et l'espace indéfini que l'air offre aux vapeurs produites à la surface de la plaque, sont deux conditions qui exercent une influence évidente sur la production de l'effet observé. Mais ces conditions ne sont pas les seules.

En effet, que l'on fasse le vide dans la cornue, et l'on verra que l'indigo ne se sublime pas beaucoup mieux que sous la pression de l'air.

Ainsi, il y a une autre condition à prendre en considération, et celle-là me semble avoir été trop négligée jusqu'ici.

C'est la différence de température qui existe entre le verre et la matière qu'on chauffe, différence qui est d'autant plus grande que la matière est moins conductrice; d'où résulte que, pour communiquer en réalité une température de 300° à la matière, on est forcé de porter le verre à 350° et au delà. Si la matière peut bouillir à 300°, mais qu'elle se décompose à 310°, on voit qu'elle devra se décomposer tout entière de proche en proche et sans avoir pris l'état de vapeur, ou du moins sans que cette vapeur ait eu le temps de se déplacer.

Pour ces matières imparfaitement volatiles, il ne faut donc jamais s'en rapporter à des essais faits dans des vases vitreux et sur des couches épaisses de matière, il faut les essayer en couches très-minces, sur une plaque d'argent. Quand elles ne se volatilisent pas dans cette circonstance, il est réellement à croire qu'elles ne sont pas volatiles.

L'indigo, l'alizarine, l'idrialine, l'oxamide, appartiennent à cette classe de corps. Mais c'est dans l'indigo et l'idrialine qu'on observe le mieux ces phénomènes, leur point d'ébullition et leur point de décomposition étant tout près l'un de l'autre.

Comme les matières qui sont dans ce cas sont en général douées d'un point d'ébullition élevé, il est facile de comprendre que la présence de l'eau jouerait un grand rôle dans les phénomènes qui accom-

pagnent leur sublimation. Aussi arrive-t-il sans cesse qu'une matière qui, essayée humide dans un tube étroit, a paru dépourvue de volatilité, se montre volatile, au contraire, quand on l'essaie bien sèche dans un tube très-large, et en opérant sur une petite quantité à la fois.

Ces conditions étant bien reconnues, je suis persuadé que nous parviendrons à déterminer la densité de la vapeur de ces corps ; mais jusqu'à présent, faute de les avoir observées, tous les essais sont demeurés infructueux.

Peut-être faudra-t-il en venir à prendre la densité de telles vapeurs dans des vases métalliques, afin que la transmission de la chaleur à la matière soit très-prompte, et en y faisant le vide pour éviter le retard que la présence de l'air apporte à son évaporation.

Je ferai bientôt connaître les résultats obtenus au moyen d'un appareil disposé sur ces principes, et qui répondra je l'espère, aux besoins de la science sur ce point.

4° Enfin viennent les matières assez nombreuses, dont le point d'ébullition se trouve placé par delà le point où elles se décomposent. Le sucre, l'amidon, les gommes, le tannin, l'urée, les matières albumineuses, la gélatine, le plus grand nombre des alcalis organiques, beaucoup d'acides organiques sont dans ce cas.

En général, les substances de cette classe renferment beaucoup d'atomes d'oxygène. On ne peut s'empêcher de remarquer que la quinine, qui n'est pas volatile, contient $C^{82}\ H^{50}\ Az^{4}\ O^{4}$, tandis que la cinchonine, qui est volatile, renferme $C^{80}\ H^{48}\ Az^{4}\ O^{2}$, c'est-à-dire deux atomes d'oxygène de moins, à peu de chose près.

Quand un corps renferme plus de 5 atomes d'oxygène, il est bien rare qu'il soit volatil.

Il faut donc renoncer à l'égard de ces corps à contrôler leur poids atomique par la densité de leur vapeur, et c'est le cas de recourir à leur chaleur spécifique, ce qu'on ne manquera pas d'effectuer quand les règles relatives à ce genre d'épreuves auront été posées, quand on saura quelles sont les lois qui règlent les rapports des capacités calo-

rifiques des corps organiques à leurs poids atomiques ou à la densité de leurs vapeurs.

Voici un tableau que je crois complet de toutes les densités de vapeur exactement déterminées, et appartenant à des substances organiques. Je le ferai suivre d'une discussion approfondie des divers cas remarquables que ce genre de détermination peut présenter.

NOM DE LA MATIÈRE.	SA FORMULE.	DENSITÉ DE LA VAPEUR. Calculée.	Observée.	NOM DE L'OBSERVATEUR.
Méthylène..........	$\frac{C^4 H^4}{4}$	0,490	»	»
Esprit de bois.........	$\frac{C^4 H^8 O^2}{4}$	1,110	1,120	Dumas et Péligot.
Fluorhydrate de méthyl.	$\frac{C^4 H^6 H^2}{4}$	1,169	1,186	*id.*
Chlorhydrate de méthyl.	$\frac{C^4 H^6 Ch^2}{4}$	1,738	1,731	*id.*
Iodhydrate de méthyl..	$\frac{C^4 H^6 I^2}{4}$	4,882	4,883	*id.*
Éther méthylique......	$\frac{C^4 H^6 O}{2}$	1,601	1,617	*id.*
Sulfate méthylique.....	$\frac{C^4 H^6 O,\ SO^3}{2}$	4,369	4,565	*id.*
Azotate méthylique.....	$\frac{C^4 H^6 O,\ Az^2 O^5}{4}$	2,640	2,653	*id.*
Formiate méthylique...	$\frac{C^4 H^6 O,\ C^4 H^2 O^3}{4}$	2,083	2,084	*id.*
Acétate méthylique.....	$\frac{C^4 H^6 O,\ C^8 H^6 O^3}{4}$	2,573	2,563	*id.*
Formethylal...........	$\frac{C^{16} H^{20} O^6}{6}$	2,456	2,500	Dumas.
Gaz oléfiant...........	$\frac{C^8 H^8}{4}$	0,9814	0,9852	Th. de Saussure.
Alcool................	$\frac{C^8 H^{12} O^2}{4}$	1,601	1,613	Gay-Lussac.
Mercaptan............	$\frac{C^8 H^{12} S^2}{4}$	2,158	2,326	Bunsen.
Éther chlorhydrique....	$\frac{C^8 H^{10} Ch^2}{4}$	2,229	2,219	Thénard.
Éther iodhydrique.....	$\frac{C^8 H^{10} I^2}{4}$	5,321	5,475	Gay-Lussac.
Éther................	$\frac{C^8 H^{10} O}{2}$	2,583	2,586	Gay-Lussac.

NOM DE LA MATIÈRE.	SA FORMULE.	DENSITÉ DE LA VAPEUR.		NOM DE L'OBSERVATEUR.
		Calculée.	Observée.	
Éther azoteux.........	$\frac{C^8 H^{10} O,\ H_2^{2} O^3}{4}$	2,606	2,626	Dumas et Boullay.
Éther chlorocarbonique.	$\frac{C^8 H^{10} O,\ C^4 O^3 Ch^2}{4}$	3,759	3,829	Dumas.
Éther oxalique.........	$\frac{C^8 H^{10} O,\ C^4 O^3}{2}$	5,081	5,087	Dumas et Boullay.
Éther acétique.........	$\frac{C^8 H^{10} O,\ C^8 H^6 O^3}{4}$	3,066	3,067	*id.*
Ether benzoïque........	$\frac{C^8 H^{10} O,\ C^{28} H^{10} O^3}{4}$	5,240	5,409	*id.*
Ether succinique.......	$\frac{C^8 H^{10} O,\ C^8 H^4 O^3}{2}$	»	6,22	Félix D'Arcet.
Ether pyromucique.....	$\frac{C^8 H^{10} O,\ C^{20} H^6 O^5}{4}$	4,878	4,859	Malaguti.
Ether œnanéthique.....	$\frac{C^8 H^{10} O,\ C^{28} H^{26} O^2}{2}$	10,477	10,508	Liebig et Pelouze.
Chlorure d'aldehydène..	$\frac{Ch^8 H^6 C^2}{4}$	2,166	»	»
Liqueur des Hollandais..	$\frac{C^8 H^6 C^2,\ Ch^2 H^2}{4}$	3,407	3,443	Gay-Lussac. Dumas.
Bromure d'aldehydène..	$\frac{C^8 H^6 Br^2}{4}$	3,642	3,691	Regnault.
Hydrocarbure de Brôme.	$\frac{C^8 H^6 Br^2,\ H^2 Br^2}{4}$	6,373	6,485	*id.*
Chloral............ ...	$\frac{C^8 H^2 Ch^6 O^2}{4}$	5,06	5,13	Dumas.
Chloroforme...........	$\frac{C^4 H^2 Ch^6}{4}$	4,113	4,199	*id*
Uréthane..............	$\frac{C^{12} Az^2 H^{14} O^4}{4}$	3,14	3,096	*id.*
Gaz de l'huile..........	$\frac{C^{16} H^{16}}{4}$	1,962	1,892	Faraday.
Oléène................	$\frac{C^{24} H^{24}}{4}$	2,942	2,875	Frémy.

NOM DE LA MATIÈRE.	SA FORMULE.	DENSITÉ DE LA VAPEUR. Calculée.	Observée.	NOM DE L'OBSERVATEUR.
Elaene	$\frac{C^{36} H^{36}}{4}$	4,156	4,071	Frémy.
Cetêne	$\frac{C^{64} H^{64}}{4}$	7,846	8,007	Dumas et Péligot.
Retinaphte	$\frac{C^{28} H^{16}}{4}$	3,226	3,23	Pelletier et Walter
Retinyle	$\frac{C^{36} H^{24}}{4}$	4,247	4,242	*id.*
Retinole	$\frac{C^{64} H^{32}}{4}$	7,29	7,11	*id.*
Naphtaline	$\frac{C^{40} H^{16}}{4}$	4,488	4,528	Dumas.
Para-naphtaline	$\frac{C^{60} H^{24}}{4}$	6,732	6,741	Dumas et Laurent.
Essence de thérébentine	$\frac{C^{40} H^{32}}{4}$	4,763	4,765	Dumas.
Camphre	$\frac{C^{40} H^{32} O^{2}}{4}$	5,314	5,468	*id.*
Huile d'eau-de-vie de pomme de terre	$\frac{C^{20} H^{24} O^{2}}{4}$	3,072	3,147	*id.*
Aldehyde	$\frac{C^{8} H^{8} O^{2}}{4}$	1,531	1,532	Liebig.
Acide acétique	$\frac{C^{8} H^{8} O^{4}}{3}$	2,778	2,77	Dumas.
Acétone	$\frac{C^{12} H^{12} O^{2}}{4}$	2,020	2,019	*id.*
Alkarsine	$\frac{C^{8} H^{12} As.}{2}$	7,281	7,184	Bunsen.
Acide benzoïque	$\frac{C^{28} H^{12} O^{4}}{4}$	4,26	4,27	Dumas, Mitscherlich.
Benzine	$\frac{C^{24} H^{12}}{4}$	»	2,77	Mitscherlich.
Acide eugénique	$\frac{C^{40} H^{24} O^{5}}{4}$	6,0	6,4	Dumas.

En comparant les substances qui figurent dans ce tableau, il est facile de s'apercevoir qu'elles diffèrent à divers titres.

1° Dans les unes, l'atome donne 4 volumes de vapeur.

2° Dans d'autres, il n'en fournit que 2 volumes.

3° Une seule substance en a donné 6 volumes; c'est le forméthylal.

4° Une seule aussi n'en a donné que 3 volumes; c'est l'acide acétique hydraté.

A côté des articles que nous allons consacrer à la discussion de ces diverses circonstances, je placerai quelques détails relatifs aux conditions suivantes :

5° Prendre la densité de vapeur d'une matière altérable par l'air à froid ou à chaud.

6° Prendre la densité de vapeur d'une matière qui en renferme une autre moins volatile qu'elle.

7° Chercher jusqu'à quel point on peut tirer parti de la densité observée, quand la matière est altérable par la chaleur.

Autant que possible je m'appuierai, dans cette discussion, sur des exemples, car ce ne sont pas les théories qui nous manquent maintenant, mais bien les faits, et je n'entrerai, à leur égard, dans quelque développement, qu'autant qu'ils me fourniront l'occasion d'entrer dans des détails nouveaux pour la science.

1° *Des matières qui donnent quatre volumes de vapeur.* — Ce sont les plus nombreuses; dans cette classe on remarque :

1° Les carbures d'hydrogène;

2° Les alcools y compris l'huile de pommes de terre, l'acétone et le camphre;

3° Les éthers formés par des hydracides;

4° La plupart des éthers formés par les acides oxygénés;

5° La plupart des acides hydratés.

C'est dire qu'il semble que pour tous les corps dont les affinités sont satisfaites, l'atome donne quatre volumes de vapeur, sauf quelques exceptions.

Les acides hydratés peuvent être considérés comme des sels; il en est

de même des éthers, de l'alcool et de ses analogues; enfin, les carbures d'hydrogène dans l'une des théories des éthers, sont eux-mêmes des corps neutres.

2° *Des matières qui donnent deux volumes de vapeur.* — Elles sont bien plus rares que les précédentes. On remarque dans cette série :

1° L'éther ordinaire et l'éther méthylique;

2° L'éther oxalique, l'oxalate et le sulfate de méthylène, l'éther œnanthique, l'éther succinique ;

3° L'alkarsine.

Je me bornerai à une seule remarque sur cette classe de corps. Parmi les éthers, il en est qui, traités par l'ammoniaque, résistent à son action; d'autres qui, avec cet agent, produisent des combinaisons analogues aux sels doubles. Or, ceux qui résistent donnent quatre volumes de vapeur; ceux qui sont attaqués n'en donnent que deux. Ainsi

L'éther oxalique donne l'oxaméthane;

L'oxalate de méthylène — l'oxaméthylane;

Le sulfate de méthylène — le sulfaméthylâne.

J'ajoute que ces combinaisons doubles fournissent, à leur tour, quatre volumes de vapeur, comme si, la neutralité s'y trouvant plus parfaite, elles se trouvaient ramenées à la classe précédente.

Il serait, sous ce rapport, très-digne d'intérêt d'examiner avec soin l'éther œnanthique et l'éther succinique. Si ces deux corps étaient attaqués par l'ammoniaque, on pourrait en conclure qu'en effet les éthers qui ne fournissent que deux volumes de vapeur sont ceux qui ont de la tendance à former des combinaisons doubles, comme si les affinités des corps qui les constituent étaient imparfaitement satisfaites.

Ce que je puis assurer, c'est que j'ai mis en contact durant des années les éthers qui donnent quatre volumes de vapeur, comme l'éther azoteux, l'éther benzoïque, l'éther acétique avec de l'ammoniaque sèche, sans qu'il se soit opéré la moindre réaction, tandis que l'oxalate de méthylène, l'éther oxalique, le sulfate de méthylène, éprouvent, comme on sait, une action vive et nette de la part de l'ammoniaque.

Il est possible que cette relation entre la densité de la vapeur et l'état des corps, sous le point de vue de l'équilibre de leurs éléments, n'existe pas; mais avant de la repousser, il faut attendre de nouveaux faits; il faut surtout soumettre ce point de vue à des vérifications de la nature de celle que je viens d'indiquer.

3° *Des matières qui donnent six volumes de vapeur.* — Je n'en ai jusqu'ici rencontré qu'une seule qui soit dans ce cas.

C'est la substance remarquable que je nomme *formométhylal;* elle correspond, en effet, à l'acétal, et se produit quand on vient à faire agir l'esprit de bois sur un mélange d'acide sulfurique, de peroxyde, de manganèse et d'eau.

C'est un liquide éthéré, que M. Kane a étudié, et que la densité de sa vapeur rangerait au nombre des substances les plus intéressantes de la chimie organique, si sa formule remarquable ne suffisait pour l'y placer.

En effet, dans la théorie des éthers, on admet que le rôle de base appartient soit à l'hydrogène carboné, soit à un composé qui se représente par de l'hydrogène et de l'eau. Ainsi, dans tous les éthers à oxacide, la base n'est jamais l'hydrogène carboné pur, mais l'hydrogène carboné uni à un atome d'eau.

Rien ne prouvait que cette eau fût en rapport avec la base elle-même; on pouvait tout aussi bien croire qu'elle servait à modifier la constitution de l'acide. L'acétal et le forméthylal viennent démontrer le contraire. Ce sont des éthers basiques, et les trois atomes de base qu'ils renferment sont accompagnés de trois atomes d'eau. Celle-ci est donc en connexion avec le carbure d'hydrogène, et c'est là le plus puissant des arguments en faveur de la théorie qui assigne le rôle de base à l'éther sulfurique ou à l'éther méthylique.

Voici les détails de l'analyse du forméthylal que j'ai exécutée avec les soins les plus scrupuleux :

I. 0,385 de matière, ont produit 0,642 d'acide carbonique, et 0,325 d'eau.

II. 0,308 du même produit, ont donné 0,507 d'acide carbonique et 0,261 d'eau.

III. 0,497 d'un nouveau produit, ont donné 0,837 d'acide carbonique et 0,427 d'eau.

Ces analyses conduisent à la composition suivante :

	I.	II.	III.
Carbone....	46,1 —	46,2 —	46,5
Hydrogène..	9,3 —	9,5 —	9,5
Oxygène....	44,6 —	44,3 —	44,0
	100,0	100,0	100,0

Pour contrôler ces analyses, j'ai pris la densité de la vapeur de cette substance, qui devait du reste présenter un mode de condensation utile à connaître. Voici les données des deux expériences :

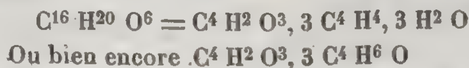
	I.	II.
Excès de poids du ballon plein de vapeur, sur le ballon plein d'air	$0^{gr},298$ —	0,337
Capacité du ballon .... Cm Cb.	281 —	299
Temp. de la vapeur	100° —	100°
Barom.	0, 766 —	0,755
Air mêlé à la vapeur .... Cm. Cb.	12 —	4,7
Temp. de l'air	9° —	18°
Poids du litre de la vapeur à 0° et 0,76	3,29 —	3,26
Densité de la vapeur	2,53 —	2,50

La première de ces densités a été prise avec le produit qui a fourni l'analyse n° I; la seconde, avec le liquide correspondant à l'analyse n° III.

Il est évident que ces résultats se représentent par la formule $C^8 H^{10} O^3$, comme le prouve le calcul suivant :

C^8	— 306,08 —	45,8
H^{10}	— 62,50 —	9,2
O^3	— 300,00 —	45,0
	668,58	100,0

Cette formule doit être doublée, et donne alors



$$C^{16}\,H^{20}\,O^{6} = C^{4}\,H^{2}\,O^{3},\ 3\ C^{4}\,H^{4},\ 3\ H^{2}\,O$$

Ou bien encore $C^{4}\,H^{2}\,O^{3},\ 3\ C^{4}\,H^{6}\,O$

C'est-à-dire un formiate tribasique de méthylène, dans lequel chaque atome de méthylène est accompagné d'un atome d'eau, comme cela se voit dans toutes les combinaisons des carbures d'hydrogène avec les acides oxygénés.

Quant à la condensation de ce corps, elle est curieuse. En effet, on a :

$$\begin{array}{ll} C^{16} & — \ 6{,}7456 \\ H^{20} & — \ 1{,}3760 \\ O^{6} & — \ 6{,}6156 \\ \hline & \ \ 14{,}7372 \end{array}$$

$$\frac{14{,}7372}{6} = 2{,}456$$

Quand on traite le forméthylal par la potasse, il se convertit en formiate de potasse et esprit de bois.

Quand on le soumet à l'action du chlore, il donne naissance à un produit huileux, que l'eau décompose rapidement en produisant beaucoup d'acide formique. Ce phénomène eût mérité une étude plus approfondie; mais c'est à M. Malaguti qu'il appartient de s'en occuper.

Je suis convaincu que l'acétal offrirait un mode de condensation analogue à celui de forméthylal, et il sera facile à M. Liebig, qui a si bien étudié l'acétal, de compléter l'histoire de ce corps, en nous faisant connaître la densité de sa vapeur.

La chimie minérale ne nous offre qu'un seul composé qui soit dans le même cas que le forméthylal, c'est le bichromate de perchlorure de chrôme, dont la formule $\frac{2\ Chr\,O^{3} + Chr\,Ch^{6}}{6}$ donne la densité en vapeur d'après mes expériences et celles de M. Walter. Mais ce composé sortirait lui-même de ce groupe, si on représentait sa formule par $\frac{Chr\,O^{2}\,Ch^{2}}{2}$, ce qui paraît du reste très-convenable.

En tout cas, on le voit, les substances qui donnent six volumes de vapeur sont rares.

4° *Des matières qui produisent trois volumes de vapeur.* — Tout porte à penser que ces matières sont peu nombreuses, et pendant longtemps j'ai hésité à admettre la réalité du seul fait de cette espèce que j'aie eu l'occasion de rencontrer.

C'est l'acide acétique en vapeurs qui me l'a offert. Le mode de division de cette vapeur est si exceptionnel, qu'on a dû soupçonner tout d'abord quelque cause d'erreur dans l'observation. Mais je crois qu'il en est de la vapeur d'acide acétique, comme de la vapeur du soufre; je la trouvais toujours trois fois trop forte, et pendant cinq ou six années je l'observais deux ou trois fois par an, variant à chaque fois les conditions de l'expérience, craignant toujours quelque illusion, et n'osant publier un résultat qui venait contredire toutes les opinions. Cependant l'observation était exacte.

Il en sera de même de l'acide acétique.

L'acide acétique m'avait offert, en effet, il y a longtemps une densité exprimée par 2,77, qui conduisait à des conséquences tout à fait inattendues. Tandis que l'atome des acides hydratés mis en vapeur se divise généralement en quatre volumes, ici, on n'en avait réellement que trois; de là des singularités assez extraordinaires pour motiver diverses suppositions qu'il fallait écarter par une recherche directe.

M. Mollerat a bien voulu faire préparer à cet effet une certaine quantité d'acide acétique cristallisable, d'une pureté et d'une concentration qui n'avaient certainement jamais été atteintes. Son analyse le prouve.

I. 0,681 de matière, ont donné 0,970 d'acide carbonique et 0,416 d'eau.

II. 0,819 de matière ont donné 1,175 d'acide carbonique et 0,493 d'eau. D'où l'on tire :

	I.		II.
Carbone.....	39,6	—	39,8
Hydrogène . .	6,7	—	6,6
Oxygène. . . .	53,7	—	53,6
	100,0		100,0

D'après la formule admise de l'acide acétique hydraté, on aurait :

C^8—	306,08	—	40,4
H^8—	50,00	—	6,6
O^4—	400,00	—	53,0
	756,08		100,0

L'acide dont l'analyse précède était donc bien de l'acide à un atome d'eau. On a pris la densité de sa vapeur, et on a trouvé les résultats suivants :

Excès du poids du ballon...	0,317
Température de la vapeur...	150° C.
Température de l'air........	18° C.
Pression	0,760
Capacité du ballon............	299 Cm. Cb.
Air restant..................	0.

Ainsi, le poids du litre serait 3,56, et la densité de la vapeur 2,74, c'est-à-dire le nombre déjà obtenu dans mes anciennes expériences.

On s'est demandé alors s'il ne serait pas possible, à la rigueur, que l'acide acétique, éprouvant une véritable altération pendant l'ébullition, laissât dans le ballon un liquide qui serait un hydrate réellement différent de celui qu'on y aurait introduit. Pour lever tous les doutes, on a fait l'expérience suivante : on a pris la densité de la vapeur d'une

portion d'acide acétique, comme à l'ordinaire, et on a trouvé des résultats analogues aux précédents, savoir :

Excès de poids du ballon plein d'air...	0,338
Température de la vapeur...........	155° C.
Température de l'air................	18° C.
Baromètre	0,760
Capacité du ballon..................	417 Cm. Cb.

La densité de la vapeur qui s'en déduit serait égale à 2,78 ; c'est-à-dire qu'elle est toujours semblable à celle que donnaient les expériences précédentes.

Ceci bien reconnu, au lieu de perdre l'acide demeuré dans ce ballon, on en a fait l'analyse élémentaire, et on a obtenu de 0,409 de cette matière 0,590 d'acide carbonique, et 0,248 d'eau; ce qui revient à :

Carbone.....	39,91
Hydrogène...	6,75
Oxygène.....	53,34
	100,00

Résultats tellement près de ceux que donne le calcul d'après la formule $C^8H^8O^4$, qu'il demeure constant que chaque atome d'acide acétique hydraté fournit seulement trois volumes de vapeur.

Comme tous les chimistes se seraient crus en droit de présumer qu'il en devrait fournir deux ou quatre volumes, cet exemple fera sentir la nécessité de déterminer par l'expérience cet élément de l'histoire physique des corps, sans jamais s'en rapporter à l'analogie pour le prévoir ou l'établir.

Je rappelle que l'acide benzoïque, d'après mes expériences et celles de M. Mitscherlich, donne en effet quatre volumes de vapeur; que l'acide formique, d'après les expériences de M. Bineau, donne aussi quatre volumes de vapeur. Ce dernier résultat demande à être vérifié, car je ne vois rien qui garantisse que M. Bineau ait réellement opéré

sur l'acide $C^4 H^2 O^3 H^2O$, et non sur un acide contenant une plus grande quantité d'eau.

Concluons que dans cette voie d'observation il reste bien des découvertes à espérer, et que si dans la plupart des occasions on retombe dans les condensations connues, de temps à autre on trouve des condensations extraordinaires, qui nous donnent sur les relations de la chaleur avec les corps volatils des idées bien plus larges que celles que nous nous en formions au premier abord.

5° *Des matières altérables et des moyens par lesquels on peut déterminer la densité de leurs vapeurs.* — Une substance organique peut être susceptible de distillation, et néanmoins la densité de sa vapeur se laissera prendre difficilement si elle est altérable par l'air ou la chaleur. Je m'occuperai ici essentiellement du premier cas.

Quand la matière organique est susceptible d'être altérée par l'air, et que d'ailleurs elle est parfaitement volatile par elle-même, on se trouve précisément dans le cas où j'étais lorsque j'ai voulu prendre la densité du phosphore en vapeur. Il faut alors remplir dès le commencement de l'expérience le ballon d'acide carbonique pur, ou bien, si le point d'ébullition de la substance est placé assez bas, recourir au procédé de M. Gay-Lussac.

Tel est le cas d'une substance liquide très-remarquable, qui à peine au contact de l'air s'y enflamme, et qui par conséquent éprouverait de graves altérations dans les ballons pleins d'air que l'on consacre ordinairement aux expériences de densité. Cette substance est l'alkarsine, nom donné par M. Bunsen à la liqueur fumante de Cadet. On sait que Cadet, en distillant de l'acétate de potasse avec de l'acide arsénieux, obtint en effet cette liqueur fumante, inflammable et très-puante, que les académicens de Dijon et M. Thénard ont étudiée plus tard.

J'avais été conduit, il y a quelques années, à considérer l'acide acétique comme un hydracide, et par suite, à faire quelques études pour vérifier ce soupçon. J'avoue que l'espoir de rencontrer un *acéture* dans

la liqueur de Cadet, put seul me donner le courage de surmonter ma répugnance pour l'étude d'un corps qui, respiré même en petite quantité, exerçait sur moi un véritable empoisonnement, un corps d'ailleurs doué d'une odeur à la fois désagréable et persistante à un degré vraiment extraordinaire.

Je n'ai jamais pu terminer mes recherches sur cette substance remarquable, et j'ai complétement échoué dans toutes mes tentatives pour en obtenir une analogue, dans laquelle l'arsenic serait remplacé par du phosphore, ou par un autre corps.

Aussi aurais-je laissé de côté toutes les expériences que j'ai faites sur ce liquide, et que les recherches approfondies de M. Bunsen sembleraient rendre inutiles à publier, si M. Bunsen avait fait de l'alkarsine une analyse complète.

Mais M. Bunsen n'a déterminé que le carbone et l'hydrogène de ce corps, et par des raisons indirectes, il a admis qu'elle ne contenait d'ailleurs que de l'arsenic. Il a été conduit ainsi à adopter une formule identique avec celle que j'avais adoptée moi-même, et qui se trouvait énoncée sans développement dans mon *Traité de chimie*.

Depuis lors, M. Berzelius a émis quelques doutes sur l'absence de l'oxygène dans l'alkarsine. Il pense qu'elle pourrait bien en contenir un atome. Je crois dès lors qu'il est de mon devoir de publier ce que j'ai fait sur cette substance, non que je regarde mes expériences comme décisives, mais pour montrer exactement sur quelles preuves j'avais établi ma formule. Comme je ne puis plus m'occuper de l'alkarsine, mes essais pourront épargner à d'autres chimistes d'inutiles tâtonnements que l'on n'aime guère à multiplier quand il s'agit d'un corps aussi désagréable à manier.

En 1832, j'ai soumis à l'analyse une liqueur qui, après avoir été rectifiée, avait été mise en contact à froid avec du chlorure de calcium. Celle-ci fut analysée par la pesée :

0,640 de matière donnèrent 0,321 d'eau et 0,546 d'acide carbonique; ce qui représente pour 100 p. de matière, 5,66 d'hydrogène et 23,60 de carbone.

Mes premières analyses, faites en 1828, m'avaient fourni des résultats que ces recherches postérieures n'ont fait que confirmer. Elles avaient été faites par les volumes, en mesurant l'acide carbonique. Il serait inutile de citer toutes les expériences qui furent très-nombreuses. Je n'en rapporterai qu'une.

0,215 de liqueur, avaient donné 88,63 cm. cb. d'acide carbonique sec, à 0° et 0,76; ce qui équivaut à 22,35 de carbone pour 100.

Mais l'analyse de 1828 avait été faite sur une liqueur distillée avec du chlorure de calcium, et qui renfermait quelques traces d'humidité, comme je m'en suis convaincu plus tard. En l'évaluant d'après la détermination du carbone, on trouve que la liqueur analysée devait contenir 3 p. 0/0 d'eau environ.

La détermination de l'arsenic offre beaucoup de difficulté. Je croyais avoir assez bien réussi pourtant à doser ce métal dès mes premiers essais, en 1828, pour avoir le droit de regarder comme inutile une nouvelle détermination; mais il se peut que je me sois trompé.

Une seule fois, j'ai pu conduire jusqu'au bout, sans perte, sans explosion et sans accident une opération dans laquelle on brûlait la matière par l'eau régale. La matière avait été placée dans une ampoule; l'ampoule dans une cornue avec de l'eau régale. On a chauffé avec les plus grands ménagements et on a brisé l'ampoule, quand elle a paru à peu près vide. La liqueur recueillie dans le récipient a été cohobée, et on a conduit enfin la distillation jusqu'à siccité. Dans cette opération 0,964 de matière ont donné 1,023 d'acide arsénique, représentant 0,668 d'arsenic, ce qui correspond à 69,3 d'arsenic pour 100 de matière.

Encouragé par le succès de cette opération, j'ai essayé bien souvent de la répéter, sans qu'il m'ait été possible d'y parvenir. Il faut beaucoup de précaution pour empêcher la matière de traverser en partie l'eau régale et de venir se brûler hors de ce liquide, ou d'être entraînée par les vapeurs; cependant on en vient souvent à bout. Mais il est presque impossible d'éviter une explosion qui a généralement lieu

vers la fin de la distillation, quand toute la matière a disparu depuis longtemps, et qu'il semble que le liquide homogène et syrupeux qui reste, ne contienne plus autre chose que de l'acide arsénique. Une flamme vive apparaît dans la liqueur, une détonation se produit, et en supposant même que le vase ait résisté, le jet de fumée arsenicale qui se manifeste et qui emporte du métal très-divisé, ne permet pas de compter sur l'exactitude de l'expérience.

Quel est le corps qui se dissout ainsi dans l'eau régale et qui résiste à son action, jusqu'à ce que les progrès de la concentration du liquide en aient élevé très-haut la température? Je l'ignore : peut-être est-ce la liqueur de Cadet en nature; peut-être aussi est-ce l'alkargène de M. Bunsen.

Arrêté par cette difficulté que je ne pouvais vaincre, je cherchai quelque moyen de vérifier par une autre méthode les résultats que j'avais obtenus précédemment. Le procédé suivant me donna des nombres que je regardai comme exacts. Toutefois, il faudrait s'assurer qu'il ne s'y produit pas d'arséniate de cuivre, ce qui ne fut pas recherché.

Je pris 0,221 de matière, que je soumis à la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre; la combustion terminée, je fis passer de l'oxygène dans le tube de manière à réoxyder le cuivre réduit et à brûler l'arsenic. Au moyen de deux gazomètres, on fit circuler l'oxygène dans le tube pendant longtemps. Le tube qui, avant la combustion, contenait les 0,221 de matière, avait été taré soigneusement; la combustion et l'oxydation terminées, il avait perdu 0,020 de son poids. J'ai admis que l'arsenic était resté à l'état d'acide arsénieux, parce qu'en effet il s'en était condensé sous cette forme une grande quantité dans la partie froide du tube; or, son poids était évidemment de 0,201 représentant 68.93 d'arsenic p. 0/0 de matière.

Dans une autre expérience sur 0,184 de matière, la perte de poids du tube étant de 0,016, le poids de l'acide arsénieux devait être de 0,168, représentant 69,0 p. 0/0 d'arsenic.

J'ai essayé de diriger la liqueur de Cadet dans un tube rouge con-

tenant du cuivre, mais il s'est déposé du charbon en même temps qu'il se déposait de l'arsenic, ce qui m'a empêché de pousser cet essai plus loin.

J'ai essayé de brûler la matière par l'oxyde de cuivre, de réduire toute la masse par l'hydrogène, et de peser le cuivre et l'arsenic restants, mais dans cette expérience, l'hydrogène emportait une grande partie de l'arsenic réduit.

En résumé, la liqueur de Cadet renfermerait :

	I	II	III	IV	V
Carbone..	22,35	23,60	»	»	»
Hydrogène.	»	5,66	»	»	»
Arsenic.....	»	»	69,30	68,93	69,0

Je passe sous silence plusieurs épreuves qui, pour le charbon et l'hydrogène, donnent des résultats conformes aux précédents; on conçoit que ce sont des éléments faciles à déterminer.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

C^8	306,08	23,1
H^{12}	75,00	5,6
As^2	940,00	71,3
	1321,08	100,0

Et celle-ci ne paraîtrait nullement douteuse, si on appliquait aux analyses de 1828, la correction pour les trois centièmes d'eau que la détermination du charbon y accuse; en effet, on aurait alors par les résultats de l'expérience.

Carbone....	23,0
Hydrogène...	5,6
Arsenic.....	71,4
	100,0

Je pense toujours que telle est la composition de la liqueur fumante

de Cadet; cependant j'aurais désiré que la détermination de l'arsenic fût établie d'une manière plus certaine encore et sur une liqueur bien privée d'eau; mais toutes les fois que j'ai essayé de terminer cette analyse, j'ai été forcé de m'arrêter, les douleurs d'entrailles que j'éprouvais ne me permettant pas de prolonger ce genre de recherches. J'attribue ces douleurs, qui se sont toujours manifestées quand je me suis occupé de cette substance, aux vapeurs qu'elle exhale et dont il est impossible de se garantir, quand on veut en faire une étude exacte.

La liqueur dont il s'agit ne peut prendre naissance qu'en vertu d'une réaction de l'acide acétique sur l'hydrogène arseniqué, car la formule $C^8 H^6 O^3 + 2 As^2 H^6 = C^8 H^{12} As^2 + H^6 O^3 + As^2$ paraît la seule qui avec des corps connus puisse représenter la réaction qui lui donne naissance.

Pour contrôler cette analyse, on n'a jusqu'ici qu'un seul document, c'est la densité de la vapeur de l'alkarsine elle-même qui, déterminée par M. Bunsen au moyen du procédé de M. Gay-Lussac, lui a paru égale à 7,184. Le calcul donnerait :

$$
\begin{aligned}
C^8 &= 3,3728 \\
H^{12} &= 0,8256 \\
As^2 &= 10,3652 \\
\hline
&\ 14,5636
\end{aligned}
$$

$$\frac{14,5636}{2} = 7,2818$$

Or il est évident que l'alkarsine ne peut s'éloigner de cette formule, qui satisfait à la fois à l'analyse et à la densité de la vapeur, en ce qui concerne du moins les coefficients des atomes qui en font partie.

Mais voyons ce qui arriveroit, si on y admettait un atome d'oxygène de plus, ainsi que le fait M. Berzéléen. On aurait alors pour la densité de la vapeur :

$$C^8 = 3,3728$$
$$H^{12} = 0,8250$$
$$As^2 = 10,3652$$
$$O = 1,1026$$
$$\frac{15,6662}{2} = 7,8331$$

Or je ne puis concevoir, à moins d'une erreur sans exemple, comment la densité 7,8 aurait pu se trouver affaiblie dans l'expérience au point de devenir 7,1. Il arrive presque toujours, en cas d'erreur, que les densités sont trop fortes, parce que la matière ne se volatilise pas entièrement; parce qu'une portion de la matière se convertit en produits fixes, etc. Il faudrait, pour expliquer cette erreur, que M. Bursen eût pris la densité de la vapeur d'une liqueur contenant beaucoup d'eau, ce qui est peu probable.

Si on admettait la formule de M. Berzélius, il faudrait, en outre, que la composition en centièmes devînt la suivante :

C^8	306,08	21,5
H^{12}	75,00	5,2
As^2	940,00	66,1
O	100,00	7,2
	1421,08	100,0

composition qui, à la rigueur, satisferait aux analyses, en supposant que la liqueur que j'ai examinée contenait de l'acétone à la dose de quelques centièmes et que dans ma détermination de l'arsenic, la première expérience a donné de l'acide arsénique contenant de l'eau, et les deux autres de l'acide arsénieux mêlé d'acide arsénique.

Tout cela est possible à la rigueur, quand il s'agit de recherches aussi pénibles à faire, pour moi du moins; et l'on ne saurait trop encourager M. Bunsen, qui se dévoue à cette étude si pénible avec tant de succès et de courage, à reprendre la densité de la vapeur de

l'alkarsine par mon procédé et en suivant exactement les précautions que j'ai observées pour le phosphore.

Une substance organique, sans être inflammable comme l'alkarsine, peut encore se montrer suffisamment altérable, pour qu'il soit vraiment impossible de la soumettre aux épreuves qui doivent donner la densité de la vapeur, à moins de faire usage de précautions particulières.

Le nombre de substances qui sont dans ce cas, est fort considérable malheureusement. Rien de plus pénible que des expériences de cette nature, quand on voit une matière distillée nombre de fois, parfaitement incolore, prendre dans le ballon à densité une teinte jaune ou brune qui accuse une altération plus ou moins profonde.

Deux causes expliquent ce résultat : 1° l'action de l'air renfermé dans le ballon; 2° l'excès de température qu'on est forcé d'employer.

Relativement à l'air, il faut alors le remplacer par l'acide carbonique pur.

En ce qui touche l'excès de température, il faut faire quelques tâtonnements. On conçoit, en effet, qu'une substance puisse distiller à 200° et se décomposer à 210°, de telle sorte que si l'on pousse la température jusqu'à 220°, elle sera profondément altérée.

Pour donner une idée du genre de substances auxquelles ces remarques s'appliquent, du genre de précautions qu'elles exigent, et après tout du parti qu'on peut tirer des données qu'on obtient à leur sujet; je vais donner quelques détails relatifs à l'acide eugénique.

Je désigne sous ce nom la partie acide et pesante de l'essence de gérofle, sur laquelle M. Ettling et moi nous avons publié des observations qui semblent contradictoires, mais que quelques éclaircissements vont mettre d'accord.

J'ai trouvé, dans le temps, que l'huile essentielle de gérofle constitue un véritable acide, qui forme avec les bases des sels définis, et en cela je n'ai fait que confirmer les opinions et les observations de M. Bonastre. M. Ettling est venu plus tard annoncer que l'essence de gérofle renferme deux produits distincts : l'un qui serait une huile acide oxy-

génée et pesante; l'autre qui serait, tout au contraire, une huile indifférente aux bases, un carbure d'hydrogène plus léger que l'eau, probablement identique avec l'essence de térébenthine, dont il offre la composition.

Ces deux résultats sont également vrais: quand on distille du gérofle des moluques avec de l'eau salée, on obtient les deux huiles de M. Ettling; mais quand on commence, comme nous l'avions fait M. Bonastre et moi, par soumettre le gérofle à un traitement à l'alcool, pour en extraire la caryophilline qu'il renferme, et qu'on procède ensuite à l'extraction de l'huile essentielle, celle-ci se trouve entièrement composée de l'huile acide, et ne renferme plus de carbure d'hydrogène.

Quant à l'analyse de l'huile acide, je ne puis admettre la composition trouvée par M. Ettling, mes nouvelles expériences sur son compte confirment tout à fait les anciennes.

En effet, j'ai préparé la combinaison de l'huile acide avec la potasse, combinaison très-facile à obtenir en mettant l'huile en contact à froid avec un excès de potasse concentrée : on agite la masse cristalline qui se forme, on décante l'excès de potasse, et on soumet les cristaux à la pression entre des doubles de papier brouillard, tant qu'ils peuvent céder quelque humidité.

L'eugénate de potasse ainsi préparé est nacré; il est onctueux comme la plupart des savons; l'alcool le dissout et l'évaporation le reproduit sous forme de cristaux, mais l'eau le décompose et en sépare une portion de l'acide.

0,529 de ce sel, ont fourni 0,093 de carbonate de potasse, par leur décomposition dans un creuset de platine; ce qui représente 11,9 de potasse pour 100.

0,789 du même, ont produit 0,178 de sulfate de potasse, ou bien 12,1 de potasse pour 100.

0,652 du même, ont fourni 0,146 de sulfate équivalant à 12,0 de potasse pour 100.

M. Bonastre, qui avait déjà fait l'analyse de ce sel, avait trouvé qu'il contenait précisément 12 pour 100 de potasse.

J'ai fait l'analyse élémentaire de ce produit, et j'ai trouvé que 0,400 de matière fournissent 0,233 d'eau et 0,881 d'acide carbonique, d'où il suit que ce sel renferme :

Carbone........	60,9
Hydrogène......	6,4
Potasse........	12,0

Mais ces résultats ont besoin d'une correction ; on sait, en effet, que la potasse retient dans ces combustions une certaine quantité d'acide carbonique : j'ai admis qu'elle en avait conservé la moitié ou les trois quarts de ce qu'il lui en faut pour produire du carbonate neutre de potasse, ce que rend probable la formation du cuprate de potasse qui a toujours lieu. Du reste, voici les divers nombres qui seront donnés par les trois suppositions que l'on peut former à ce sujet :

Carbone obtenu..	60,9
Id. en supposant que la potasse soit restée à moitié carbonatée..........	61,6
Id. en supposant que la potasse soit demeurée aux trois quarts carbonatée.	62,0

La formule suivante me semble donc très-convenable.

C^{60}	— 3060 —	61,8
H^{48}	— 300 —	6,0
O^{10}	— 1000 —	20,3
KO	— 590 —	11,9
	4950	100,0

J'ai vérifié ces résultats par de nouvelles analyses de l'acide lui-même, et elles m'ont conduit à étudier avec soin son point d'ébullition.

Or, j'ai trouvé qu'il se maintient constant entre 153 et 154° C ; ce n'est que vers la fin de la distillation, alors qu'une partie du réservoir du thermomètre est déjà nue, qu'on atteint 155° ; c'est donc un point très-constant.

La liqueur qui passe est parfaitement incolore, mais elle ne tarde pas à se colorer de nouveau au contact de l'air, et elle y prend une teinte jaune. L'ébullition à l'air libre, puis une distillation, tels sont les seuls moyens convenables de séparer l'eau que l'huile acide de gérofle pourrait renfermer. Ici le chlorure de calcium convient mal; car s'il contient de la chaux libre, comme il arrive souvent, il se fait un sel de chaux; s'il renferme du chlorure de fer, l'acide se colore en violet foncé par la formation d'un sel de fer.

I. 0,431 d'acide eugénique recueilli, quand le thermomètre marquait 153°, ont donné 0,281 d'eau et 1,090 d'acide carbonique.

II. 0,407 d'un autre produit recueilli lorsque la température était parvenue à 154°, ont donné 0,261 d'eau et 1,031 d'acide carbonique.

Ces nombres fournissent les résultats suivants :

	I		II
Carbone.....	69,97	—	70,0
Hydrogène.....	7,23	—	7,1
Oxygène.....	22,80	—	22,9
	100,00		100,0

Résultats qui s'accordent avec la formule admise plus haut

C^{80} —	3060	—	70,1
H^{48} —	300	—	6,8
O^{10} —	1000	—	23,1
	4360		100,0

Cette formule me semblait néanmoins peu vraisemblable. Je croyais plus convenable de représenter l'acide eugénique par $C^{40} H^{24} O^{5}$, et le sel de potasse par $2 C^{40} H^{24} O^{5} + KO$, celui-ci devenant un bi-eugénate de potasse.

J'ai eu recours à la densité de la vapeur de l'acide eugénique pour vérifier ce soupçon.

Mais l'acide eugénique, ainsi qu'un grand nombre de produits analogues, quoique étant réellement volatil sans décomposition, laisse à chaque distillation un résidu coloré, très-faible il est vrai, mais suffisant néanmoins pour causer quelque erreur dans la détermination de la densité de sa vapeur. Aussi, dans mes premiers essais à cet égard, ai-je obtenu des nombres évidemment inexacts et variables à chaque expérience.

J'ai été conduit ainsi à faire quelques expériences dont le résultat me paraît très-digne de l'attention des chimistes. Au lieu de distiller l'acide eugénique dans des vases renfermant de l'air, je l'ai distillé dans un courant d'acide carbonique. J'ai vu avec surprise qu'en pareil cas l'acide jauni à l'air, se décolore tout à coup dès que l'ébullition commence, et qu'il parvient dans le récipient limpide et incolore comme de l'eau. Conservé à l'abri de l'air, il ne se colore pas. Dès qu'il est en contact avec lui, il recommence à jaunir, et du jour au lendemain sa coloration devient très-prononcée.

Cette observation pourra sans doute trouver d'utiles applications dans la rectification des huiles essentielles, qui partagent si souvent les propriétés de l'acide eugénique sous ce point de vue.

L'acide eugénique incolore ainsi préparé étant introduit dans le ballon à densité, j'ai rempli celui-ci d'acide carbonique, puis j'ai procédé à l'expérience comme à l'ordinaire, mais en portant toutefois la température assez haut pour être assuré que s'il se formait quelque produit accidentel, il serait lui-même converti en vapeur. Voici les résultats de ces deux expériences :

Excès du poids du ballon.......	0,469	—	0,522
Température de la vapeur......	278°	—	289°
Baromètre..................	0,766	—	0,763
Température de l'air.........	25° C.	—	26° C.
Cap. du ballon..............	155 Cm. Cb.	—	179 Cm. Cb.
Air mêlé à la vapeur.........	0	—	0.
Densité de la vapeur.........	6,4	—	6,4

Malgré toutes ces précautions, l'acide eugénique demeuré dans le ballon était un peu jauni dans les deux cas.

La densité, calculée sur la formule admise plus haut, donnerait :

$$\begin{array}{ll} C^{40} = & 16,8640 \\ H^{24} = & 1,6512 \\ O^{5} = & 1,5130 \\ \hline & 24,0282 \end{array}$$

$$\frac{24,0282}{4.} = 6.07$$

Quoique la formule calculée s'éloigne plus qu'à l'ordinaire du résultat observé, mon objet se trouvait rempli. J'avais rendu très-probable que la formule réelle de l'acide eugénique semble bien être représentée par $C^{40}\ H^{24}\ O^{5}$ et non point par $C^{30}\ H^{48}\ O^{10}$. Je reviendrai du reste sur cet objet dans une prochaine occasion.

5° *Des matières qui renferment quelque corps étranger.* — La méthode de M. Gay-Lussac présente cet avantage particulier, qu'elle s'applique sur une quantité de matière limitée, qui doit passer complétement à l'état de vapeur, et qu'en conséquence l'erreur qui peut provenir de l'impureté de la matière, demeure exactement proportionnelle à cette impureté.

Ainsi la méthode de M. Gay-Lussac donnerait une densité de la vapeur d'eau sensiblement exacte en se servant d'eau de Seine, tandis que par mon procédé on aurait une forte erreur ; il faut absolument y faire usage d'eau distillée.

C'est que ma méthode exige que l'air de l'appareil soit expulsé par la vapeur du corps. Il faut donc évaporer une assez grande quantité de matière, et si celle-ci renferme une substance fixe ou moins volatile, il en résultera un résidu qui ira sans cesse croissant, et qui finira par représenter une quantité très-considérable relativement au poids de la vapeur.

Il arrive pourtant très-fréquemment qu'une substance se trouve

mêlée d'un produit qu'on ne peut en séparer complétement et qui ayant un point d'ébullition plus élevé, se rencontre dans le balon à densité, et dénature ainsi les résultats de l'expérience, encore bien que l'analyse du corps donne des résultats sensiblement exacts.

Ce cas s'est présenté, par exemple, dans les longues recherches auxquelles MM. Pelletier et Walter se sont livrés sur les produits pyrogénés de la résine appliquée à la fabrication du gaz de l'éclairage. Ils ont rencontré là une substance très-remarquable, du moins par sa formule, le retinaphte.

A l'analyse voici ce que donne cette huile : 0,370 de matière, fournissaient 1,227 d'acide carbonique et 0, 286 d'eau.

C'est-à-dire en centièmes :

Carbone.....	91,69
Hydrogène...	8,57
	100,26

Ce qui conduit à la formule suivante :

C^7 =	267,82 —	91,46
H^4 =	25,00 —	8,54
		100,00

Ces nombres comparés ne laissent presque pas de doute sur la réalité de la formule; cependant, lorsqu'on sait à combien d'illusions on est exposé dans l'analyse des carbures d'hydrogène mélangés, on sent qu'il est nécessaire de contrôler cette formule par un autre document.

Or, les auteurs ayant pris la densité de la vapeur, la trouvaient toujours trop forte; comme ils faisaient usage de mon procédé, ils concentraient évidemment dans le ballon quelques traces d'un autre produit, le retinyle que leur retinaphte contenait.

Or, le retinaphte bout à 108°; et sa vapeur pèse un peu plus de 3,0.

Et le retinyle bout à 150°, et sa vapeur pèse un peu plus de 4,0.

Il s'ensuit que par la concentration du retinyle la densité de la vapeur doit s'élever.

Consulté sur cette difficulté par MM. Pelletier et Walter, je leur conseillai de prendre la densité de la vapeur dans un ballon comme à l'ordinaire, mais en faisant usage d'une très-petite quantité de liquide, en chauffant rapidement jusque vers 200°, et en tenant compte avec soin de l'air qui demeurerait nécessairement dans le ballon. Par ce moyen, toute la liqueur employée se convertit en vapeur, le peu de vapeur qui s'échappe renferme les deux corps, et le rapport du retinyle au retinaphte ne se trouve pas augmenté dans le résidu.

Voici les données de l'expérience ainsi conduite par MM. Pelletier et Walter :

Excès de poids du ballon.......	0,328
Température de la vapeur......	180
Volume du ballon..............	310 Cm. Cb.
Air mêlé à la vapeur...........	20 Cm. Cb.
Baromètre..................	0,755
Température de l'air..........	5°,5

D'où l'on tire 3,23 pour la densité de la vapeur; or, en calculant celle-ci d'après la formule suivante, on aurait :

C^7 —	2,9510
H^4 —	0,2752
	3,2264

Ce qui conduit enfin à considérer ce carbure d'hydrogène comme étant très-probablement formé de $\frac{C^{28}H^{16}}{4}$, ainsi que MM. Pelletier et Walter l'ont admis.

Je crois qu'il convient d'appliquer cette méthode dans tous les cas analogues, et ils sont bien plus nombreux qu'on ne pense. Que signifient, en effet, toutes les analyses de carbures d'hydrogène liquide. quand elles ne sont pas contrôlées par des densités de vapeur? et je

conviens que ce contrôle serait souvent impossible, si on n'adoptait la méthode que je viens d'indiquer.

6° *Des matières qui sont trop altérables pour que la densité de leur vapeur puisse être regardée comme exacte.* — Il en est beaucoup dans ce cas; qu'on les distille, elles laissent toujours un peu de charbon; prenez-vous leur densité, elles laissent un résidu coloré et quelques traces de charbon en cercles concentriques au fond du ballon.

L'expérience m'a fait voir que ces traces de charbon indiquent un mode d'altération bien moins à craindre que la formation des matières brunes que j'ai signalées en ce qui concerne les huiles essentielles, par exemple; quand la carbonisation se borne à ces pellicules minces qui se déposent en cercles concentriques au fond du ballon, il n'y a jamais de grands écarts dans l'expérience.

Je citerai ici comme exemple la densité de la vapeur de l'orcine, l'une des plus belles matières de la chimie organique, l'une de celles dont l'étude m'a le plus vivement préoccupé, en raison des questions de tout genre qu'elle soulève.

M. Robiquet, à qui l'on doit la découverte de cette substance si remarquable et qui en a d'ailleurs si bien étudié les principales réactions, a fait connaître aussi une analyse élémentaire de l'orcine distillée; cette analyse est fort exacte, mais elle ne suffisait pas pour déterminer le poids atomique de l'orcine; je me suis attaché à le découvrir, et je n'y suis pas parvenu sans difficulté.

L'analyse de l'orcinate de plomb, la seule combinaison dans laquelle on puisse engager l'orcine, m'a beaucoup occupé, quelques irrégularités s'étant d'abord présentées dans la composition de ce sel, qui a fini par se montrer constant dans tous mes essais.

J'ai mêlé dans une dissolution bouillante un peu d'ammoniaque, puis j'y ai instillé goutte à goutte une dissolution de nitrate de plomb. La précipitation a été arrêtée avant que la moitié de l'orcine eût été combinée à l'oxyde de plomb. On a laissé le précipité digérer avec le liquide

renfermant l'orcine en excès, puis on l'a recueilli sur un filtre, et on l'a convenablement lavé à l'eau bouillante.

0,502 de ce sel séché dans le vide à 150°, ont produit 0,543 de sulfate de plomb.

1,250 du même ont fourni 0,693 d'acide carbonique, et 0,133 d'eau.

Ces nombres donnent en centièmes :

Carbone....	15,34
Hydrogène..	1,18
Oxygène....	3,88
Ox. de plomb.	70,60
	100,00

Pour éviter toute illusion sur la vraie composition de ce sel, j'en ai préparé une nouvelle quantité par la précipitation immédiate de l'orcine, au moyen du sous-acétate de plomb, et je l'ai soumise aux épreuves suivantes :

0,666 ont fourni 0,725 de sulfate de plomb, ce qui représente 80,0 de base pour 100.

J'ai fait bouillir une portion du produit avec de l'acétate de plomb neutre, et après l'avoir lavée, je l'ai analysée de nouveau. J'avais pour objet, dans ce traitement, de dissoudre l'oxyde de plomb libre qui aurait pu se trouver mélangé avec le précipité.

0,764 de cette matière ont donné 0,829 de sulfate de plomb, c'est-à-dire 79,8 de base pour 100 ;

0,644 de la même, ont fourni 0,700 de sulfate, ce qui correspond à 79,9 de base pour 100;

Enfin, 1,200 ont fourni 0,683 d'acide carbonique, et 0,123 d'eau.

Ces données réunies produisent :

Carbone.......	15,75
Hydrogène....	1,14
Oxygène.....	3,16
Ox. de plomb..	79,95
	100,00

Après m'être convaincu que l'orcine donnait, avec le sous-acétate de plomb, un précipité identique avec le premier, qui provenait du nitrate, il m'est survenu quelque scrupule relativement à l'état de l'orcine. Jusque-là, j'avais fait usage d'orcine cristallisée dans l'eau, et conséquemment au maximum d'hydratation, j'ai voulu répéter mes essais avec de l'orcine distillée. J'ai donc fait dissoudre de l'orcine distillée dans de l'eau bouillante, et je l'ai précipitée au moyen du sous-acétate de plomb, en ayant soin de laisser dans la liqueur un excès d'orcine.

0,336 de ce produit ont fourni 0,367 de sulfate de plomb;

1,200 *idem* ont produit 0,657 acide carbonique, et 0,120 eau.

On aurait donc, pour la composition en centièmes :

Carbone......	15,15
Hydrogène....	1,11
Oxygène......	3,40
Ox. de plomb..	80,34
	100,00

Ainsi donc, l'orcinate de plomb offre une composition constante, quel que soit l'état de l'orcine employée.

La formule de ce sel est remarquable; il se représente, en effet, par :

C^{36}	— 1377,36 —	15,7
H^{16}	— 100,00 —	1,1
O^{3}	— 300,00 —	3,5
5 PbO	— 6972,50 —	79,7
	8749,86 —	100,0

Maintenant la composition de l'orcine cristallisée sera facile à comprendre, car elle correspond exactement à la combinaison qui précède.

I. En effet, 0,346 orcine en cristaux incolores ont produit 0,722 acide carbonique, et 0,211 eau.

II. 0,302 orcine sublimée puis cristallisée dans l'eau, ont fourni 0,637 acide carbonique, et 0,190 eau,

Ce qui représente en centièmes :

Carbone........	57,73 —	58,35
Hydrogène......	6,77 —	6,98
Oxygène........	35,50 —	34,67
	100,00	100,00

J'ai fait un grand nombre d'analyses de cette substance, parce qu'elle est difficile à brûler, et qu'il m'est arrivé d'obtenir 56 ou 57 de charbon pour 100, au lieu de 58 ou environ; mais les opérations bien conduites m'ont toujours donné ce dernier nombre.

La formule suivante représente ces analyses :

C^{36} —	1377,36 —	58,8
H^{26} —	162,50 —	6,9
O^{8} —	800,00 —	34,3
	2339,86	100,0

L'orcine possède, comme on sait, la propriété de perdre de l'eau par l'action d'une température convenablement élevée. Quand elle est déshydratée, elle peut distiller sans altération, et néanmoins, il est assez difficile de se procurer l'orcine déshydratée à un état constant, car elle reprend de l'eau dans les récipients ou au col de la cornue, si l'on ne procède pas avec des précautions minutieuses.

L'orcine privée d'eau par l'ébullition, ce qu'on appelle l'orcine anhydre, distille à 287 ou 290° c.; et quand on conduit l'opération brusquement, elle distille sans altération.

Comme cette matière reprend de l'eau, quand on la broie à l'air, j'ai fait quelques analyses spéciales pour en déterminer l'hydrogène; elles m'ont donné 6, 5 d'hydrogène pour 100.

Quant au carbone, j'ai retrouvé dans sa détermination toutes les difficultés que j'avais rencontrées dans l'analyse de l'orcine ordinaire. En prenant les expériences les plus parfaites, je trouve que,

0,300 d'orcine donnent 0,735 d'acide carbonique, ce qui ferait en définitive :

Carbone......	67,78
Hydrogène....	6,50
Oxygène......	25,72
	100,00

Ces résultats se représentent par la formule suivante :

C^{36}	1377,36	68,7
H^{20}	125,00	6,2
O^{5}	500,00	25,1
	2002,36	100,0

L'analyse donnée par M. Robiquet s'accorde très-bien avec cette formule pour le carbone; ce qui est ici l'essentiel.

Parmi les propriétés de l'orcine, il en est une qui était nouvelle pour moi quand j'ai fait ces expériences, c'est la faculté que ce corps possède de s'unir à plusieurs atomes d'oxyde de plomb, qui remplacent évidemment autant d'atomes d'eau. Je fus porté à réfléchir très-sérieusement à cette circonstance, en songeant que si par hasard tous les éléments du sel $C^{36} H^{16} O^{3}$, 5PbO eussent eu le nombre 5 pour diviseur commun, on n'eût pas manqué d'adopter une formule dans laquelle aurait figuré un seul atome d'oxyde de plomb, et qui pourtant n'aurait représenté que le $\frac{1}{5}$ de l'atome véritable.

Tous les chimistes qui ont réfléchi à la méthode en usage pour déterminer le poids atomique des corps, comprendront à quels doutes on serait conduit, si l'on voulait étendre les conséquences de cette remarque non-seulement aux corps neutres de la chimie organique, mais aussi aux acides proprement dits.

Du reste, la conclusion à laquelle je suis conduit, c'est qu'il faut faire concourir autant qu'on le peut à la détermination du poids atomique d'un corps, plusieurs méthodes à la fois. Ici la densité de la vapeur pouvait être mise à profit, et je n'ai pas manqué d'y recourir.

L'orcine dont j'ai fait usage bouillait à 290°. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon	$0^{gr},350$
Temp. de la vapeur	310°, C.
Temp. de l'air	22°, C.
Barom.	0, 760
Cap. du ballon	144 Cm. Cb.
Air restant avec la vapeur	0
Poids du litre	7,4
Densité de la vapeur	5,7

Ainsi, et encore bien qu'une petite quantité de la matière eût été altérée dans cette expérience, la densité de l'orcine en vapeur doit se rapprocher de ce nombre en la calculant d'après la formule admise plus haut, si cette formule est réellement exacte.

Or, voici les nombres qu'elle donnerait :

$$\begin{array}{ll} C^{36} \;— = & 15,1776 \\ H^{20} \;— = & 1,3760 \\ O^{5} \;— = & 5,5130 \\ \hline & \dfrac{22,0666}{} = 5,5166 \end{array}$$

La concordance de ces résultats me semble de nature à faire considérer la formule de l'orcine comme étant à peu près établie.

Cependant, il restait à lui faire subir une autre épreuve, et je n'ai pas dû la négliger ; c'est de savoir si on pourrait représenter à son aide la formation de la substance colorante si importante, que l'orcine produit par le concours de l'eau, de l'air et de l'ammoniaque, et que M. Robiquet a désignée sous le nom d'*orcéine.*

Malheureusement l'orcéine ne cristallise pas; sa pureté laisse toujours quelque doute. De plus, cette matière difficile à obtenir s'est en grande partie perdue dans mes premiers essais quand j'ai voulu la dessécher à chaud dans le vide. Elle possède au plus haut degré la propriété dont jouissent quelques poudres, de s'exhaler hors des vases en un nuage qui vient retomber sur le plateau de la machine pneumatique. Pour l'orcéine, il m'est souvent arrivé de perdre toute la matière de cette façon.

Malgré l'obligeance avec laquelle M. Robiquet a bien voulu me donner les produits nécessaires à ces analyses, je n'ai donc pu en faire qu'un petit nombre. Leur accord seul m'autorise à les présenter ici.

L'orcéine desséchée vers 100° dans le vide m'a donné les résultats suivants :

I. 0,305 ont donné 0,617 d'acide carbonique et 0,145 d'eau.

II. 0,305 de la même ont produit 21 Cm. Cb. de gaz azote humide à 16° et 0, 757.

Ces expériences donneraient :

Carbone.....	55,9
Hydrogène...	5,2
Azote........	7,9
Oxygène.....	31,0
	100,0

Nombres qui conduisent à la formule suivante :

C^{32} —	1224,0 —	55,3
H^{18} —	112,5 —	5,0
Az^{2} —	177,0 —	7,9
O^{7} —	700,0 —	41,8
	2213,5	100,0

Pour vérifier cette analyse et pour m'assurer que l'orcéine était

bien d'ailleurs une matière essentiellement azotée, je l'ai combinée avec l'oxyde d'argent. Si l'orcéine eût été un sel ammoniacal, il est probable que le sel d'argent obtenu n'eût pas contenu d'azote.

J'ai préparé ce sel d'argent en mettant l'orcéine dans de l'eau bouillante, à laquelle j'ai ajouté de l'ammoniaque. Après quelques instants d'ébullition qui expulsent l'excès d'ammoniaque, on obtient un liquide d'une couleur violette magnifique qui, par l'addition d'une dissolution de nitrate d'argent donne un précipité violet foncé. Celui-ci desséché devient presque noir.

C'est un véritable sel d'argent, qui a donné les résultats suivants à l'analyse :

I. 0,177 ont laissé 0,097 d'argent métallique par la combustion.

II. 0,374 ont fourni 0,336 d'acide carbonique et 0,060 d'eau.

III. 9,242 ont produit 7,25 Cm. Cb. d'azote à 8° et 0,770, le gaz étant saturé d'humidité.

On tire de ces résultats la composition suivante :

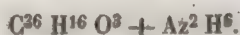
Carbone.......	24,6
Hydrogène.....	1,8
Azote.........	3,5
Oxyde d'argent.	58,6
Oxygène.......	12,5
	100,0

Qui se représente par la formule précédente $C^{32} H^{18} Az^2 O^7$ moins un atome d'eau; mais chose singulière, à la place de cet atome d'eau, il serait entré deux atomes d'oxyde d'argent en combinaison avec le composé $C^{32} H^{16} Az^2 O^6$. On aurait donc :

C^{32} —	1224 —	24,48
H^{16} —	100 —	2,00
A^2 —	177 —	3,52
O^6 —	600 —	12,00
2 AgO —	2900 —	58,00
	5001	100,00

En dissolvant l'orcéine dans de l'eau chargée d'ammoniaque, il se serait donc produit un sel basique, et en précipitant ce sel par le nitrate d'argent, le sel d'argent formé aurait été lui-même avec excès de base.

En résumé, la formule de l'orcéine serait représentée réellement par $C^{32} O^{16} Az^2 H^6$, et en la comparant à celle de l'orcine, on voit que si l'azote qui entre dans l'orcéine provient de l'ammoniaque, il faut considérer dans la production de l'orcéine



$$C^{36} H^{16} O^3 + Az^2 H^6.$$

Ces deux corps perdant $C^4 H^6$ et gagnant O^3 constitueraient l'orcéine, $C^{32} H^{16} O^6 Az^2$.

Reste à expliquer la disparition de $C^4 H^6$; elle indiquerait qu'en outre de l'orcéine, l'action de l'air et de l'ammoniaque sur l'orcine, donne naissance à quelque autre produit qu'il faudra rechercher dans le résidu de la réaction.

Si nous revenons sur l'ensemble de ces faits, nous voyons que la densité de la vapeur de l'orcine, en la supposant même moins exacte, eût suffi pour faire connaître les coefficients vrais de chacun de ses éléments et pour déterminer le choix entre plusieurs formules que l'analyse de l'orcine libre, aussi bien que celle de l'orcinate de plomb laissaient également admissibles.

En bornant là son rôle, la densité de la vapeur des corps conserve encore un puissant intérêt, même pour les cas où elle n'est plus déterminable avec précision.

7° *Matières volatiles dont on ne peut prendre la densité en vapeur.* — Il y en a plusieurs dans ce cas. Ainsi le sulfate d'hydrogène carboné de Sérullas, qui s'obtient par distillation, et qui est évidemment volatil, ne peut être réduit en vapeur sans altération une fois qu'il est seul. Il se carbonise et dégage une grande quantité de gaz sulfureux.

Pour des corps de ce genre, il faudrait opérer sous de faibles pres-

sions, et par conséquent mettre en usage des méthodes tout autres que celles dont nous nous servons aujourd'hui.

§ III. *Changements isomériques ou dimorphiques produits par la chaleur sur les matières organiques.*

Il faudrait être étranger à toute connaissance scientifique, il faudrait n'avoir jamais réfléchi aux grandes questions de la philosophie naturelle, pour avoir accepté comme un simple fait et sans essayer d'en calculer la portée, la mémorable découverte de Wöhler sur la formation artificielle de l'urée.

Le docteur Prout avait fait l'analyse de l'urée; il avait trouvé ce corps représenté par $C^4\ AZ^4\ H^8\ O^2$. De son côté M. Wöhler, qui avait découvert, qui avait étudié avec un soin particulier l'acide cyanique, s'aperçut que la formule de l'urée coïncidait avec celle du cyanate d'ammoniaque $C^4\ AZ^2\ O,\ AZ^2\ H^6,\ H^2\ O$. Il eut l'heureuse pensée d'essayer si le cyanate d'ammoniaque ne serait pas identique avec l'urée elle-même, et la gloire de réussir le premier à faire une matière animale avec des éléments qu'on peut jusqu'à un certain point regarder comme inorganiques, le cyanogène et l'ammoniaque.

Toutefois, le cyanate d'ammoniaque et l'urée sont deux êtres distincts, ayant chacun leur existence bien spéciale. Il ne suffit pas de combiner l'acide cyanique à l'ammoniaque pour produire de l'urée, il faut encore faire subir l'action d'une chaleur convenable au cyanate d'ammoniaque formée d'abord. Mais vient-on à faire chauffer le cyanate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il entre en fusion, et ce sel se convertit tout entier en urée pure sans rien perdre et sans rien gagner.

Voilà donc un corps qui éprouve de la part de la chaleur ce qu'on appelle une modification isomérique. Ici elle est incontestable, car la formule du cyanate d'ammoniaque $C^4\ AZ^2\ O,\ AZ^2\ H^8\ O$ se change en celle de l'urée $C^4\ O^2,\ AZ^4\ H^8$.

J'ai déjà fait mention de cet autre changement non moins remar-

quable de l'acide cyanique hydraté en acide paracyanurique qui possède exactement la même composition que lui.

J'ai rappelé aussi les belles observations de M. Pelouze sur la conversion de l'acide maléique en acide paramaléique.

Ces exemples suffisent pour établir que sous l'influence d'une chaleur, qui n'a généralement pas besoin d'être bien élevée, les substances organiques peuvent souvent éprouver les modifications isomériques les plus étranges.

Ce sont là des faits qui doivent toujours être présents à l'esprit des pharmaciens, et qui doivent leur inspirer le plus scrupuleux respect pour l'usage établi dans la préparation des médicaments tirés du règne organique. Qui ne conçoit, en effet, que de tels changements isomériques peuvent avoir lieu dans la préparation d'un médicament qu'on regarderait comme indifférent d'obtenir à chaud ou à froid, et qui ne sent que ces changements pourraient convertir un poison en un corps inerte, un corps inerte en un poison?

L'acide cyanique hydraté est un liquide doué d'une odeur piquante; il affecte vivement les yeux; mis sur la peau, la plus petite goutte produit à l'instant même une ampoule blanche.

L'acide paracyanurique est insoluble, insipide, inodore, sans action sur la peau, etc.

Ainsi, en passant de 10 degrés au-dessous de zéro à 10 degrés audessus, l'acide cyanique hydraté, qui est une substance éminemment corrosive, se convertit en une substance tout à fait inerte.

Ainsi, indépendamment de la volatilité de certains produits actifs des plantes, indépendamment des décompositions réelles et souvent très-faciles qu'une température élevée leur fait éprouver, il faut se méfier singulièrement de ces changements isomériques qu'une substance végétale active est souvent capable d'éprouver par la chaleur.

M. Orfila remarque dans sa Toxicologie que les extraits préparés, en évaporant le suc des plantes au bain-marie, sont incomparablement plus actifs que ceux qu'on obtient par tout autre procédé.

On sait parfaitement que certaines substances organiques disparais-

sent pendant les évaporations nécessaires pour les obtenir, sans qu'on sache toujours expliquer ce résultat. L'acide hyppurique, l'asparagine, l'urée elle-même, sont dans ce cas.

Que de choses à apprendre encore dans cette direction! Pour quelques occasions dans lesquelles on peut prévoir le fait ou l'expliquer, combien en est-il où nous sommes hors d'état de le faire, et où dès lors le premier devoir dans la préparation des médicaments consiste à suivre littéralement la recette indiquée, sans y porter la moindre modification!

Mais de la même manière que dans son application aux substances minérales, la chaleur fait naître divers degrés d'altération bien distincts, ainsi dans son action sur les substances organiques, elle ne va pas toujours jusqu'à créer des corps isomères, et elle se borne à des modifications moins profondes.

Que l'on prenne du sucre candi, qui possède, comme on sait, la faculté de dévier vers la droite le plan de polarisation des rayons lumineux, et qu'on lui fasse éprouver la fusion; il prendra par cette seule circonstance la propriété de dévier le plan de polarisation vers la gauche; enfin qu'on le redissolve, qu'on le fasse cristalliser de nouveau, et on retrouvera le sucre avec toutes ses propriétés primitives.

Cette belle expérience de M. Biot nous montre que la chaleur, sans changer la nature du sucre, lui fait acquérir des propriétés nouvelles, de l'ordre de celles qui constituent le *dimorphisme*. Il y a, entre les propriétés du sucre ordinaire et celles du sucre fondu, la même relation qui existe entre l'acide arsénieux opaque et l'acide arsénieux vitreux.

Nul doute que les substances organiques ne puissent souvent offrir des modifications de cette nature. Elles sont si fréquentes dans le règne minéral qu'il est difficile de penser qu'elles soient bien rares dans le règne organique.

Mais ces modifications par dimorphisme seraient caractérisées précisément par cette circonstance que la substance qui s'y trouverait soumise pourrait toujours reprendre son caractère primitif. Dès lors

ce n'est point à cette classe de phénomènes qu'il convient de rapporter un genre d'altération déterminé par la chaleur sur quelques substances organiques, et dont on ne sait trop cependant s'il faut faire des cas d'isomérie.

Je veux parler du singulier phénomène que nous offre la coagulation de l'albumine par la chaleur. Que se passe-t-il quand le blanc d'œuf durcit ainsi complétement sans rien gagner, sans rien perdre, quand on le chauffe vers 70° cent.? Ce n'est pas là un effet du genre de ceux qu'on observe dans le butyrate de chaux, le saccharate de chaux, le tartrate basique de potasse et de chaux. Dans les dissolutions de ces sels dont la solubilité est presque nulle vers 100°, nous voyons se former d'abondants dépôts à cette température, et leurs dissolutions se prennent réellement en masse, comme le blanc d'œuf qui se coagule. Mais laissez-les refroidir, et le sel rentrant en dissolution, la liqueur va reprendre sa fluidité et sa limpidité premières.

Il n'en est nullement ainsi du blanc d'œuf, on le sait fort bien. Et d'un autre côté, si je viens vous dire que c'est là un cas d'isomérie, que le blanc d'œuf cru et le blanc d'œuf cuit ne sont que le même corps avec des propriétés différentes, vous trouverez l'explication bien pauvre et vous penserez qu'elle ne vous apprend rien que vous ne sussiez déjà parfaitement.

Quand je dis que le cyanate d'ammoniaque se change en urée par la chaleur, c'est un cas d'isomérie sans doute, mais dont je puis expliquer les moindres circonstances, et où la différence des deux corps se peint à l'œil pour moi dans leurs formules respectives.

Mais dans la coagulation du blanc d'œuf rien de pareil. Dire que l'albumine crue et l'albumine cuite, que le blanc d'œuf ordinaire et le blanc d'œuf coagulé sont deux corps isomériques, ou bien ne rien dire du tout, c'est à peu près la même chose à mes yeux. Il y a plus, c'est que l'application prématurée du mot *isomériques* à ces deux substances tend à détourner de leur étude comparative les chimistes qui pourraient regarder le phénomène de la coagulation comme inexpliqué; et c'est surtout là un véritable danger pour la science.

Ce n'est pas seulement le blanc d'œuf qui éprouve par la chaleur une modification dont il reste à dévoiler la nature; mais la fibrine, le caséum, sont dans le même cas. Dire que la viande cuite est isomérique avec la viande crue, et par là on sent bien que je veux parler de la fibre musculaire supposée pure, c'est à mon avis aller au delà des faits. Que sait-on à cet égard? Où sont les analyses exactes qui nous apprennent qu'il en soit ainsi?

La fibrine, le caséum, éprouvent une sorte de coagulation comme l'albumine; ils deviennent moins propres à absorber l'eau, à s'hydrater; ils deviennent plus cassants, plus friables; ils deviennent plus opaques.

Ce sont des altérations analogues que le sang éprouve par la cuisson. L'effet est très-compliqué, car il y a coagulation de l'albumine du sérum, coagulation de la fibrine dissoute et altération profonde des globules sanguins eux-mêmes.

Faut-il voir dans ces changements, si importants pour toute l'économie de notre alimentation, de simples effets d'un dimorphisme durable, comme celui de l'arragonite et du spath d'Islande? Ou bien faut-il y voir des cas d'isomérie? Ce sont là des questions sur lesquelles rien n'autorise à se prononcer en ce moment. Je le dis avec d'autant plus de conviction, que je désirerais par là engager quelque jeune chimiste à reprendre à fond l'étude de ces matières, sans s'inquiéter de la difficulté apparente du sujet. Nous voyons chaque jour s'évanouir quelques-uns de ces fantômes créés par notre imagination seule, et qui nous faisaient considérer comme insolubles à jamais des questions qui se sont éclaircies tout d'un coup, dès qu'on a eu le courage de les aborder en face et sans préjugé.

Parmi les réactions que la chaleur appliquée aux substances organisées peut déterminer, je n'en connais pas qui soient plus dignes d'intérêt que celles qui sont offertes par l'amidon.

Tout le monde sait que les fécules sont insolubles dans l'eau froide; mais généralement on admet que l'amidon se dissout dans l'eau bouillante. En effet, si on met une partie de fécule avec cent parties d'eau,

et qu'on fasse bouillir, on obtient une liqueur dans laquelle l'amidon semble complétement dissous. Mais que l'on vienne à congeler le liquide, ainsi que l'a fait M. Payen, puis à le dégeler, et l'on verra l'amidon demeurer en suspension sous la forme d'un feutre d'un blanc éclatant, tandis que l'eau passée au filtre s'écoulera pour ainsi dire pure.

Ainsi l'amidon, sous l'influence de l'eau, s'hydrate, se gonfle et éprouve à 100 degrés une extension qui le met en suspension d'une manière uniforme dans ce liquide. La congélation le contracte, et l'eau devient libre.

C'est ce même phénomène qui se produit quand on fait une gelée de fécules de pommes de terre. Au moment où elle vient d'être préparée, elle est homogène et consistante; la laisse-t-on refroidir, elle se liquéfie, la fécule et l'eau éprouvant la séparation dont on vient de parler.

Ce phénomène remarquable n'est certainement pas particulier à l'amidon. Je suis convaincu qu'il se retrouve dans un grand nombre de matières organisées, et qu'il doit toujours être pris en considération lorsqu'il s'agit d'expliquer les effets de la congélation sur les êtres organisés. N'y a-t-il pas là comme phénomène essentiel une séparation de l'eau et de la matière organisée?

L'empois d'amidon que l'on fait congeler, se résout par le dégel en une éponge cotonneuse et en eau; et quand on a vu cette expérience remarquable, on demeure convaincu qu'il doit en être ainsi des substances organisées, gonflées d'eau pendant la vie. La congélation, en leur enlevant l'eau, les contracte, et elles perdent ainsi la faculté de s'emparer de nouveau de cette eau après le dégel.

La différence qui existe entre une pomme de terre saine et une pomme de terre gelée, c'est que la partie fibreuse a subi dans cette dernière une contraction de cette nature, qui en a brisé toute la trame.

Mais l'amidon éprouve par la chaleur un effet d'un autre ordre et non moins digne d'intérêt.

En effet, comme on l'a vu, il est insoluble à froid dans l'eau, mais si on le chauffe à sec, jusqu'à 130 ou 140°, il devient complétement soluble dans ce liquide, et produit alors l'*amidon torréfié*, ou ce que maintenant on appelle le *leïocome*.

Que s'est-il passé dans cette opération ? L'amidon a tout simplement perdu de l'eau, et n'a conservé que celle qu'on ne peut lui enlever qu'en la remplaçant par une base. Mais quand un corps solide perd sans fondre de l'eau combinée, il se réduit en poudre; tel est le cas du plâtre, tel est le cas d'un sel qui s'effleurit. L'amidon torréfié serait donc de l'amidon réduit en une éponge, dont tous les grains représenteraient les molécules mêmes de l'amidon. On s'expliquerait bien par là, comment il se fait que l'amidon torréfié présente les propriétés qui appartiennent à la dextrine, c'est-à-dire, celles du corps que produit l'amidon toutes les fois qu'il est positivement dissous.

Remarquons bien ici le point de théorie, car il est des plus dignes d'attention. L'amidon, la dextrine, ont la même composition, s'unissent aux bases dans les mêmes rapports.

L'amidon se convertit en dextrine toutes les fois que par une réaction quelconque il est devenu vraiment soluble dans l'eau, et, tant qu'il n'a pas acquis cette faculté, tant surtout que la congélation de la liqueur le fait reparaître en flocons, l'on peut dire qu'il est demeuré amidon.

MM. Biot et Payen admettent, en conséquence, que l'amidon et la dextrine sont un seul et même corps. A leurs yeux, la chaleur qui change l'amidon en dextrine ne produit autre chose qu'une modification dimorphique.

Les chimistes regardent généralement, au contraire, ces deux corps comme différents, et dès lors, dans l'action de la chaleur sur l'amidon, ils doivent voir un cas d'isomérie.

Si l'opinion de MM. Biot et Payen venait jamais à prévaloir, elle jetterait un grand jour sur la nature réelle des matières organisées et sur la cause de la coloration des corps. En effet, il semble qu'on peut résumer l'ensemble des observations faites à ce sujet, en disant que

l'amidon, qui est évidemment une substance à texture organisée, demeure amidon et colorable par l'iode tant qu'il conserve sa texture, tant qu'il se souvient qu'il est un corps organisé; et qu'au contraire, il devient dextrine et cesse de se teindre en bleu en s'unissant à l'iode, dès qu'il perd complétement les caractères de texture qu'il possédait pour passer au rang des matières chimiques proprement dites.

Sous cette question, en apparence si futile, des propriétés de l'amidon, il y a donc les questions les plus graves de la science. Ceci explique l'intérêt avec lequel l'Académie a accueilli tous les efforts, toutes les tentatives faites jusqu'ici dans cette direction, et le désir qu'elle témoigne de les voir continuer.

Ceci nous apprend d'ailleurs ce que j'ai déjà répété en tant d'autres occasions, que la chimie organique est une mine si féconde que le moindre des phénomènes qu'elle embrasse, étudié avec zèle, patience et sagacité, vous conduit presque toujours à de belles découvertes, et à des découvertes qui viennent toucher aux idées les plus élevées de la philosophie naturelle.

Il y a toujours là, derrière ce premier plan que nous labourons dans tous les sens avec tant d'ardeur depuis douze années, il y a toujours là cette grande question : qu'est-ce qu'une matière organisée ? comment se fait-elle ? comment se défait-elle ?

Eh bien, le ligneux, que l'acide sulfurique change en dextrine, l'amidon, que la chaleur change en dextrine, voilà, si je ne me trompe, le point le plus abordable de la science pour passer de l'étude des matières que je nomme organiques, la dextrine, à celle des matières que j'appelle organisées, le ligneux, l'amidon.

Ajoutez à ces faits, déjà si remarquables, celui qui a été découvert par M. Lassaigne; la décoloration de l'iodure bleu d'amidon par une température voisine de 90°, et sa coloration immédiate par un abaissement de température. Certes, il y a là un changement bien réel, bien profond, puisque la matière, qui est d'un bleu si intense à 15°, devient incolore vers 90°, et reprend sa couleur primitive en revenant à 15°;

et cependant, si la substance dont il s'agit eût été incolore à froid comme à chaud, elle aurait pu éprouver des altérations tout aussi réelles, seulement on ne s'en serait pas aperçu.

Je suis très-disposé à voir dans cette observation si curieuse de M. Lassaigne, un véritable cas de dimorphisme ; l'iodure bleu et l'iodure incolore seraient deux états du même corps, mais deux états précisément analogues à ceux que nous offrent l'iodure rouge de mercure, et le même iodure devenu jaune par la sublimation.

On ne peut en rien confondre un effet de ce genre avec celui que nous offre la matière colorante des écrevisses, qui du vert passe au rouge par l'ébullition. Dans ce cas, en effet, la couleur rouge une fois développée, se conserve malgré l'abaissement de la température. La matière colorante a donc subi une modification durable, dont la nature n'est pas encore expliquée par des analyses convenables.

En résumé, la chaleur peut produire sur les matières organiques des effets confondus jusqu'ici sous le nom d'*isomériques*, et qu'il me semble indispensable de distinguer avec soin.

Les uns, comme la conversion du cyanate d'ammoniaque en urée, celle de l'acide cyanique en acide paracyanurique, celle de l'acide maléique en acide paramaléique, sont évidemment des cas d'isomérie.

Les autres, comme la conversion de l'iodure bleu d'amidon en un produit incolore et son retour à l'état bleu, celle du sucre candi en sucre fondu, sont, à mon avis du moins, des cas de dimorphisme.

Il en est enfin, et je placerai dans cette série la coagulation de l'albumine et la modification de la fibrine ou du caséum par la cuisson, qui peuvent également bien se classer parmi les modifications isomériques ou dimorphiques. Une étude plus approfondie peut seule fixer l'opinion à leur égard, et certes, ce sont là des faits très-dignes d'un soigneux examen.

§ IV. — *Des changements chimiques déterminés par l'action de la chaleur sur les matières organiques.*

On sait depuis longtemps que la chaleur peut décomposer les matières organiques, lorsqu'elle est poussée à un degré suffisant, mais on n'a mis en évidence que dans ces dernières années la simplicité de quelques-unes des réactions ainsi produites.

Le premier exemple de cette nature se trouve, je crois, dans l'explication que M. Liebig et moi nous avons donnée de la formation de l'esprit pyroacétique, et généralement de la décomposition des acétates par le feu.

Qu'on prenne en effet de l'acétate de barite, qu'on le soumette en petite quantité à la distillation dans une cornue, on verra se dégager de l'esprit pyroacétique pour ainsi dire pur; il se produira très-peu de gaz, et il restera pour résidu la baryte à l'état de carbonate avec une trace de charbon. Bien entendu que l'eau de combinaison du sel accompagne l'esprit pyroacétique ou acétone.

Ainsi, l'acétate de baryte se convertit en carbonate de baryte et esprit pyroacétique; la composition de ce dernier corps le rendrait évident, quand bien même l'expérience précédente ne le démontrerait pas.

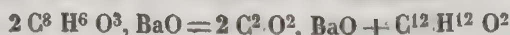
En effet, on peut établir l'équation suivante :



$$C^8 H^6 O^3, BaO = C^2 O^2, Bao + C^6 H^6 O$$

$C^6 H^6 O$ représente deux volumes d'acétone : or, et j'avoue que cette remarque me paraît très-digne d'attention, tandis que généralement les décompositions que l'on fait subir aux substances organiques ont pour résultat de dédoubler les atomes qui les constituent; ici l'on voit incontestablement qu'il faut considérer deux atomes d'acide acétique pour en obtenir un seul d'acétone; car en définitive, la formule

de ce dernier se représente par $C^{12}\ H^{12}\ O^2$. Il faut donc écrire en réalité :



$$2\ C^8\ H^6\ O^3, BaO = 2\ C^2\ O^2, BaO + C^{12}\ H^{12}\ O^2$$

On sait, en effet, par les belles recherches de M. Kane sur l'acétone, qu'il convient de regarder ce corps comme un alcool, et que cet alcool donne naissance à la série suivante :

$C^{12}\ H^8$ Carbure d'hydrogène de l'acétone ;
$C^{12}\ H^8\ O$ son Ether ;
$C^{12}\ H^{12}\ O^2$ Alcool ou acétone ;
$C^{12}\ H^8$.... Forme les combinaisons avec les hydracides ;
$C^{12}\ H^{10}\ O$.... En produit de son côté avec les oxacides.

J'ai vu ou revu par moi-même la plupart des résultats de M. Kane à ce sujet ; ils sont parfaitement exacts.

Indépendamment de l'acétone, toutefois il se forme toujours un autre produit dont M. Kane vient de faire une étude approfondie. Je saisis volontiers même cette occasion d'en parler ; car j'ai vu dans les journaux anglais que M. Kane, empruntant un usage admis des botanistes, vient de me dédier cette substance et de lui donner mon nom. Je remercie M. Kane : je le remercie d'autant plus vivement, que n'ayant pas l'honneur d'être connu de lui, je ne puis voir dans cette dédicace qu'une manifestation bien libre de sentiments qu'il m'est doux d'inspirer aux amis de la science. Mais M. Kane comprendra la nécessité de changer le nom de *Dumasine* qu'il a donné à sa nouvelle matière ; l'adopter, ce serait ouvrir une voie où l'amour-propre prendrait bientôt la place des vues scientifiques, et faire naître mille désordres de nomenclature dont nous devons soigneusement nous garantir.

La matière dont il s'agit se rencontre avec l'acétone, qu'elle accompagne toujours dans la distillation de l'acétate de chaux, par exemple.

Elle est fluide, bout à 120° C. en se colorant; elle a un caractère résinoïde; elle renferme :

Carbone....	78,82
Hydrogène..	10,46
Oxigène....	10,72
	100, »

C'est dire qu'elle a la même composition que le camphre ordinaire, où j'ai trouvé :

Carbone......	79,30	$= C^{40}$
Hydrogène..	10,35	$= H^{32}$
Oxygène......	10,35	$= O^{2}$
	100, »	

Bien plus, la densité de la vapeur de la nouvelle substance est représentée par 5,204, précisément celle que j'ai trouvée moi-même au camphre ordinaire.

Ainsi cette matière est isomérique avec le camphre ordinaire, et doit se représenter probablement par $\frac{C^{40} H^{32} O^{2}}{4}$.

On voit bien mieux par cet exemple que par celui de l'acétone, que la chaleur ne tend pas toujours à simplifier la composition des matières organiques; car si l'on compare la formule qu'on vient de lire à celle de l'acide acétique $C^8 H^6 O^3$, on voit qu'on en est bien éloigné.

Cet exemple prouve d'ailleurs ce que la moindre réflexion aurait du reste appris, c'est que, bien qu'un phénomène produit par la chaleur puisse se représenter par une équation très-nette, néanmoins il ne faut pas se hâter d'en conclure que ce phénomène puisse s'accomplir seul et dégagé de tout autre. Il nous apprend aussi que l'apparition simultanée de plusieurs produits dans les distillations ne doit point trop nous décourager de leur étude, car il se peut très-fort qu'ils proviennent de diverses réactions très-simples, mais seulement simultanées.

Ainsi, nul doute qu'en distillant un acétate tel que celui de baryte, il n'y ait formation de carbonate et d'acétone, comme l'indique la formule :



$$C^6 H^6 O^3, BaO = C^2 O^2, BaO + C^6 H^6 O$$

Mais nul doute aussi qu'en raison de l'inégale distribution de la chaleur, qu'en raison peut-être de la présence de l'eau, qu'en raison de la formation du carbonate de chaux et de son action propre sur les produits primitifs, il n'y ait en outre formation constante du corps isolé et étudié par M. Kane. Et de ce que la production de cette nouvelle substance ne peut en rien se représenter par une équation simple, au moyen de la formule de l'acide acétique ou de celle de l'acétone, il n'en faut rien conclure, comme nous le verrons par un autre exemple.

Il serait très-important de rechercher si, dans l'expérience pleine d'intérêt de MM. Liebig et Pelouze, sur la conversion de l'acide acétique lui-même en acétone et acide carbonique, il y aurait formation de ce corps nouveau. On sait, en effet, qu'en soumettant l'acide acétique en vapeur à l'action d'une chaleur rouge, ils l'ont vu se convertir en acide carbonique et acétone. Si la matière nouvelle se forme dans cette circonstance, il demeurera prouvé que l'action du carbonate de chaux n'est pour rien dans sa production.

Les faits que je viens de rappeler montrent que lorsqu'il s'agit d'une substance volatile, il faut, pour la décomposer par la chaleur, la rendre fixe en l'engageant dans une combinaison, comme c'est le cas pour l'acétate de chaux, ou bien faire passer la vapeur du corps lui-même dans un tube incandescent. Un autre exemple va nous servir, soit à confirmer ces premiers résultats, soit à creuser un peu plus avant dans les vues que l'on doit se former de l'action de la chaleur sur les matières organiques au point de vue de la théorie.

L'acide benzoïque étant volatil, n'est altéré par la chaleur, comme l'acide acétique, qu'autant qu'on l'oblige à passer en vapeur dans un tube de porcelaine porté à une température élevée; il paraît, d'après quelques expériences, qu'il se transforme alors en acide carbonique, en bicarbure d'hydrogène et en naphtaline.

La distillation de l'acide benzoïque, combiné ou mélangé avec une base, a fourni des résultats intéressants, observés dans ces derniers temps par M. Mitscherlich et par M. Peligot.

Ce dernier chimiste a vu que, quand on chauffe dans une cornue du

benzoate de chaux cristallisé, il se produit une huile brune, plus pesante que l'eau; il reste dans la cornue du carbonate de chaux.

Cette matière huileuse est un mélange d'une substance à laquelle M. Peligot a donné le nom de benzone, de bicarbure d'hydrogène, identique avec celui qui se produit dans la distillation de la houille et de naphtaline. En distillant ce mélange au bain d'huile à 100°, on sépare le bicarbure d'hydrogène, qui bout à 82° centig. En chauffant davantage, on obtient la majeure partie de la naphtaline, qui s'attache en cristallisant aux parois supérieures de la cornue; enfin, en soumettant la benzone qui reste à une très-basse température, on fait cristalliser la naphtaline qu'elle tient encore en dissolution. La benzone ainsi obtenue, a l'aspect d'une huile épaisse, d'une couleur ambrée : elle bout à une température très-élevée. Sa composition est représentée par la formule :

C^{26} —	994,7 —	86,5
H^{10} —	62,5 —	5,4
O —	100,0 —	8,1
	1157,2	

On voit d'ailleurs que la formation de la benzone résulte d'une décomposition analogue à celle qui produit l'acétone. Le benzoate de chaux employé se transforme en carbonate de chaux et en benzone.

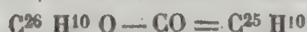


$$C^{28}H^{10}O^{3}, CaO. = C^{2}O^{2}, CaO. + C^{28}H^{10}O.$$

Mais cette réaction est complexe, d'abord parce que le benzoate de chaux contient toujours de l'eau qu'il ne peut perdre qu'en se décomposant; ensuite, parce que la température qu'il faut employer et qui se propage d'une manière inégale au sein des substances qui ne fondent pas et qui la conduisent mal, finit par devenir très-élevée; c'est ainsi que peut s'expliquer la formation des deux carbures d'hydrogène qui accompagnent la benzone.

En admettant que le carbonate de chaux qui reste dans la cornue

mélangé de charbon, se décompose, en partie du moins, sous l'influence de la vapeur d'eau, de la température et des produits même qui lui donnent naissance, on explique facilement l'existence de la naphtaline, dans cette circonstance; en effet, si on fait perdre à la benzone un atome d'acide carbonique, on a la composition de la naphtaline :



$$C^{26} H^{10} O - CO = C^{25} H^{10}$$

D'ailleurs, la benzone elle-même, soumise seule à une température élevée, se transforme peut-être en ces deux produits.

Mais quelle que soit l'origine de la naphtaline, on ne voit pas moyen de la faire dériver d'atomes simples d'acide benzoïque ou de benzone.

Par analogie avec l'acétone, on serait disposé à regarder la benzone comme étant représentée par $C^{52} H^{20} O^2$, d'où retranchant $C^2 O^2$, il reste $C^{50} H^{20}$; mais comme la naphtaline est formée de $C^{40} H^{16}$, il en résulterait que :

4 volumes de benzone donnent :
2 vol. d'acide carbonique,
5 vol. de naphtaline.

Rapports qui ne sont pas simples et qui nous avertissent de ne pas trop chercher des rapports simples dans les réactions de cette nature.

La réaction qui donne naissance au bicarbure d'hydrogène est facile à suivre; comme le benzoate de chaux employé contient de l'eau, il faut admettre que cette eau intervient dans la décomposition qu'il subit; et en effet, si on suppose que tout l'oxygène de l'acide benzoïque hydraté disparaisse à l'état d'acide carbonique, les éléments qui restent se trouvent dans les proportions convenables pour produire le bicarbure d'hydrogène.

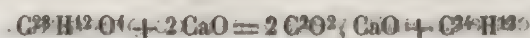
En effet, $C^{28} H^{12} O^4$ se transforment en $C^{24} H^{12}$ (bicarbure d'hydrogène), en perdant $C^4 O^4$ (acide carbonique).

Or, les circonstances dans lesquelles cette décomposition nette peut s'opérer ne sont réalisées qu'en partie dans la distillation du benzoate

de chaux cristallisé : aussi les produits sont-ils complexes; on obtient, au contraire, des résultats d'une netteté remarquable en distillant l'acide benzoïque avec de la chaux hydratée en excès. M. Mitscherlich a montré qu'en opérant ainsi, il se produisait seulement du carbure d'hydrogène pur et du carbonate de chaux. Cet illustre chimiste en a tiré des conséquences importantes touchant la constitution de l'acide benzoïque lui-même et celle des composés nombreux qui ont le même radical que cet acide.

Il a fait voir que si l'on mêle de l'acide benzoïque avec une quantité de base énergique plus que double de la quantité nécessaire pour faire un sel défini, si, par exemple, on distille une partie d'acide benzoïque avec trois parties de chaux éteinte, on obtient d'abord de l'eau, puis bientôt un liquide huileux très-fluide; si on chauffe très-lentement le mélange, le résidu dans la cornue sera parfaitement incolore et disparaîtra complétement quand on le traitera par les acides, en produisant une vive effervescence due au dégagement de l'acide carbonique. Aucun gaz ne se développant d'ailleurs pendant la distillation, il résulte de cette expérience que l'acide benzoïque se transforme en entier en acide carbonique et en ce liquide oléagineux, qui est le bicarbure d'hydrogène dont je viens de parler; M. Mitscherlich lui a donné le nom de *benzine*.

Or, comme la benzine est représentée par $C^{24} H^{12}$, on voit que sa production s'exprime par l'équation suivante :



$$C^{28} H^{12} O^4 + 2\,CaO = 2\,C^2O^2, CaO + C^{24} H^{12}$$

Équation remarquable en ce sens, que l'eau de l'acide benzoïque y intervient comme partie constituante de l'acide, que son hydrogène et son oxygène se confondent avec ceux de l'acide, et que tout cela s'expliquerait mieux dans la théorie qui assimilerait l'acide benzoïque à un hydracide que dans la théorie habituellement admise.

Quoi qu'il en soit, $C^{24} H^{12}$ représente quatre volumes de benzine, et ce corps s'est montré, par l'ensemble de ses propriétés, tout à fait ana-

logue aux autres carbures d'hydrogène actifs ; car il y a, comme on sait, des carbures d'hydrogène inertes, tels que la paraffine, des carbures susceptibles de réactions nettes, comme la naphtaline, et c'est à ce dernier que la benzine ressemble.

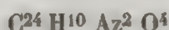
La production si nette et si facile de la benzine, dans la réaction qui vient d'être décrite, la nature propre de cette substance, qui en présence des acides pouvait jusqu'à un certain point être assimilée aux bases, ont conduit, ainsi que je l'ai dit plus haut, M. Mitscherlich à une théorie ingénieuse sur la constitution de l'acide benzoïque et de ses congénères. M. Mitscherlich a appuyé sa théorie par une suite de faits nouveaux qui, s'ils ne sont pas concluants, n'en sont pas moins dignes d'une profonde méditation.

En mettant la benzine en contact avec l'acide sulfurique anhydre, M. Mitscherlich a obtenu une substance cristalline présentant la composition suivante :



$$C^{24} H^{10} SO^{2}$$

L'acide azotique fumant produit, à l'aide de la chaleur, une réaction du même genre ; la matière huileuse qui en résulte est représentée par la formule :

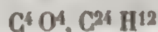


$$C^{24} H^{10} Az^{2} O^{4}$$

Le sulfobenzide et le nitrobenzide (c'est ainsi que M. Mitscherlich désigne ces deux composés), se forment donc à la manière des amides, puisque les acides sulfurique et azotique en agissant sur la benzine produisent des composés neutres en abandonnant 2 volumes d'hydrogène et 1 d'oxygène à l'état d'eau.

De plus, par le mélange de l'acide sulfurique fumant avec la benzine, M. Mitscherlich a obtenu un acide, l'acide sulfobenzique, qui lui paraît donner une grande probabilité à la théorie qui représente l'acide benzoïque, comme composé de benzine et d'acide carbonique.

En accueillant en effet cette hypothèse, en admettant que la formule rationnelle de l'acide benzoïque est la suivante :



$$C^{4} O^{4}, C^{24} H^{12}$$

le célèbre chimiste de Berlin ne s'est pas dissimulé les objections qu'on peut tirer de la composition du benzoate d'argent (C^{28} A^{10} O^3, Ag O), dans lequel l'existence de la benzine ne peut pas être admise; aussi, croit-il les objections presque entièrement éloignées par l'existence d'une combinaison de benzine et d'acide sulfurique qui, dans ses réactions, lui paraît analogue à l'acide benzoïque.

Le sulfobenzate de cuivre a pour composition : S^2 O^5, C^{24} H^{10}, CuO.

L'acide sulfobenzique existant dans ce composé résulte donc de la combinaison de deux atomes d'acide sulfurique (S^2 O^6), avec un atome de benzine (C^{24} H^{12}), ayant perdu deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène (H^2 O) à l'état d'eau. Cet acide présente, dans cette circonstance, la même constitution moléculaire et la même capacité de saturation que l'acide benzoïque lui-même considéré comme bicarbonate de benzine, lequel perd aussi un atome d'eau, en se combinant avec un équivalent d'oxyde d'argent.

Mais M. Mitscherlich ne dit pas qu'il ait analysé l'acide sulfobenzique libre, et qu'il lui ait trouvé la composition suivante : 2 SO^3, C^{24} H^{12}.

Il semble résulter, au contraire, de ses expériences, que cet acide présente à l'état libre la même composition que lorsqu'il est combiné avec l'oxyde de cuivre : s'il en est ainsi, il est évident que sa comparaison avec l'acide benzoïque n'est pas admissible. J'ajoute que c'est l'analyse du sulfobenzate d'ammoniaque ou du sulfobenzate d'argent qu'il aurait fallu faire, et si elles prouvaient que ces sels renferment un atome d'eau de moins que le sulfobenzate de cuivre, ce qui est probable, ce résultat détruirait toute analogie entre l'acide benzoïque et l'acide sulfobenzique.

Comme, d'ailleurs, l'acide benzoïque lui-même peut à son tour s'unir à l'acide sulfurique anhydre, on a quelque peine à comprendre la nature du composé qui résulte de cette union, en admettant la benzine comme existant toute formée, et déjà combinée à l'acide carbonique dans l'acide benzoïque libre. L'application des vues de M. Mitscherlich à l'interprétation des résultats si nets observés par MM. Liébig et Wöhler sur l'huile d'amandes amères, et les produits auxquels cette

huile ou son radical donne naissance, présente également une fâcheuse complication.

En résumé, et dans l'état actuel de la science, je crois que l'on ne peut pas davantage représenter l'acide benzoïque comme un bicarbonate de benzine, que comme un carbonate de benzone. Il serait, à mon avis, très-fâcheux de voir s'établir la pensée que les produits résultant de l'action du feu sur les matières organiques, donnent autre chose que des équations. En poursuivant notre examen, du reste, nous allons voir ce point de vue se développer davantage.

En effet, l'acide citrique qui est un peu plus complexe que l'acide acétique ou l'acide benzoïque, va nous offrir des phénomènes très-dignes d'attention sous ce rapport. On sait depuis longtemps que l'un des principaux produits de sa décomposition par le feu n'est autre chose qu'un nouvel acide qui est volatil et que l'on désigne sous le nom d'acide pyrocitrique.

On sait aussi, d'après mon analyse de l'acide pyrocitrique, qu'on peut représenter la formation de ce corps par l'équation suivante :



$$C^{24} H^{12} O^{12} = C^{20} H^{8} O^{6} + C^{4} O^{4} + H^{4} O^{2}$$

dans laquelle chaque atome d'acide citrique donnerait deux atomes d'acide pyrocitrique, deux atomes d'acide carbonique et deux atomes d'eau.

Mais l'acide pyrocitrique n'est pas le seul produit de cette réaction. On obtient en outre un liquide léger et inflammable, reconnu par P. Boullay et dont la recherche est devenue l'occasion d'un travail fort important de M. Robiquet sur la distillation de l'acide citrique. Je vais en résumer les résultats principaux.

L'acide citrique fond à 150°. Il fournit immédiatement du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone. On voit un liquide incolore et opalin distiller, en même temps qu'il se condense quelques aiguilles cristallines au col de la cornue.

La température s'élevant peu à peu, on voit apparaitre vers 175°, des gouttes huileuses d'acide pyrocitrique anhydre ; à 195° elles sont plus abondantes ; à 210°, tout produit aqueux a disparu, et l'acide pyrocitrique huileux distille seul ou accompagné d'un peu d'huile empyreumatique ; à 270°, la matière se tuméfie et exhale une substance jaune, molle et graisseuse. Si on pousse l'opération jusqu'au bout, on obtient enfin une huile empyreumatique, qui rectifiée, se rapproche du naphte, et un résidu de charbon volumineux, mais en réalité peu abondant.

En résumé on a obtenu :

1° De l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'acétone, de l'eau, de l'acide pyrocitrique dissous.

2° Moins d'oxyde de carbone, plus d'acide carbonique, de l'acétone, de l'eau, de l'acide pyrocitrique dissous, de l'acide pyrocitrique anhydre.

3° De l'acide pyrocitrique anhydre, et de l'acide carbonique.

4° Des carbures d'hydrogène liquides.

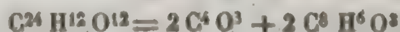
5° Du charbon.

Comme l'acide pyrocitrique est de beaucoup le produit le plus abondant, si on ne considérait que sa formation, on pourrait l'expliquer, comme on l'a vu, par l'équation suivante :



$$C^{24} H^{12} O^{12} = 2C^{10} H^{4} O^{3} + C^{4} O^{4} + 2H^{2} O$$

Mais il est clair que l'acide citrique possède une tendance singulière à se convertir en acide oxalique et acétique, ainsi qu'il le fait, par exemple, par simple ébullition avec une forte dissolution de potasse. Dans ce cas on a



$$C^{24} H^{12} O^{12} = 2\, C^{4} O^{3} + 2\, C^{8} H^{6} O^{3}$$

Dans cette équation ne trouve-t-on pas l'explication de la production de l'acétone, qui prendrait naissance lorsqu'on distille l'acide

citrique par la décomposition de cette partie de l'acide qui, sous l'influence de la potasse, aurait donné l'acide acétique.

S'il en est ainsi, on devrait avoir par les éléments qui donnent $2C^8H^6O^3$ de l'acétone et de l'acide carbonique.

Par ceux qui produisent $2C^4O^3$, on aurait de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et peut-être de l'acide formique ou quelque produit équivalent.

Ceci prouverait que la formation de l'oxyde de carbone et celle de l'acétone sont liées; tandis que la production de l'acide pyrocitrique n'est accompagnée d'aucun autre gaz que l'acide carbonique.

Maintenant faut-il considérer l'acide carbonique et pyrocitrique comme devant représenter la constitution réelle de l'acide citrique? Je ne le pense pas; je ne vois là, je n'y puis voir qu'une simple équation et pas autre chose.

Les faits et les observations qui précèdent vont nous permettre, je pense, de caractériser convenablement les résultats observés en ce qui concerne l'acide gallique et l'acide méconique.

L'acide gallique est un des corps dont l'étude a le plus fixé l'attention des chimistes sous ce point de vue, dans ces derniers temps.

On sait, par les expériences de M. Braconnot, que l'acide gallique fournit à la distillation un produit qui en est très-distinct et auquel il a donné le nom d'acide pyrogallique. M. Braconnot avait parfaitement établi que l'acide gallique, qui ne précipite pas la gélatine, acquiert cette propriété dès qu'il a été fondu. Il avait montré, en outre, qu'en prolongeant l'action de la chaleur, il se produisait un sublimé d'acide pyrogallique, que l'opération étant arrêtée bien avant que la décomposition fût terminée, on obtenait un résidu qui ne renfermait plus d'acide gallique, et qu'il considère comme formé lui-même d'acide pyrogallique et de la matière tannante qui s'est formée en même temps que lui.

Quelque temps après, M. Pelouze ayant vérifié l'analyse de l'acide pyrogallique et fait celle de l'acide gallique, ayant constaté d'ailleurs que l'acide gallique chauffé à 215° donne de l'acide carbonique en

même temps que l'acide pyrogallique se sublime, établit qu'à la température de 215°, la réaction se représente d'une manière nette par l'équation suivante :



$$C^{14} H^{6} O^{5} = C^{2} O^{2} + C^{12} H^{6} O^{3}$$

Mais comme il n'est pas question, dans cette équation, de la matière tannante, comme d'ailleurs il est difficile de comprendre que l'acide pyrogallique qu'on ne peut distiller sans altération, se soit formé seul dans la décomposition de l'acide gallique, M. Robiquet a repris dernièrement ces expériences.

Il a vu que, soit que l'on chauffe l'acide gallique à 200, 210, 220 ou 230°, on ne peut jamais parvenir à produire de l'acide pyrogallique et de l'acide carbonique seulement. Ainsi la réaction nette, indiquée par M. Pelouze pour la température de 215°, n'existerait jamais d'après M. Robiquet.

Il ajoute que, pour obtenir le maximum d'acide pyrogallique, il faut chauffer brusquement l'acide gallique à feu nud, loin de le chauffer au bain d'huile pendant longtems à une température fixe de 215°.

D'après M. Robiquet, l'acide gallique fondu à 210° donne quelques traces d'acide carbonique et pyrogallique. Il reste pour résidu une masse d'acide gallique, légèrement astringente. Si l'on pousse la température à 230° et qu'on l'y maintienne, il se forme de l'acide pyrogallique, et il reste une masse noire presque entièrement soluble dans l'eau froide, astringente et qui précipite la gélatine. Plus haut, la masse serait imparfaitement soluble dans l'eau et laisserait un résidu soluble dans les alcalis, que M. Pelouze a nommé acide métagallique. Avec une température plus élevée enfin, on aurait du charbon pour résidu.

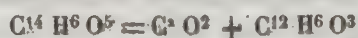
En résumé, l'acide gallique donne :

Produits volatils — de l'acide carbonique.
— — — des traces d'eau.
— — — de l'acide pyrogallique.

Produits fixes — de l'acide gallique modifié, d'après Braconnot.
— — — une matière tannante.
— — — une matière noire soluble dans l'eau.
— — — de l'acide métagallique.

Si nous comparons ces faits aux observations publiées par M. Pelouze, il semble, au premier abord, qu'il y ait une contradiction manifeste; mais un examen plus attentif atténue beaucoup cette première impression.

Suivant M. Pelouze, l'acide gallique, pour se changer soit en acide pyrogallique et carbonique, soit en acide carbonique, métagallique et eau. Dans le premier cas, on a :



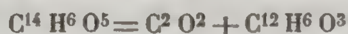
$$C^{14} H^6 O^5 = C^2 O^2 + C^{12} H^6 O^3$$

Et dans le second :

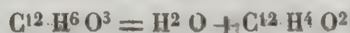


$$C^{14} H^6 O^5 = C^2 O^2 + C^{12} H^4 O^2 + H^2 O$$

Résultats qui peuvent se traduire sous cette autre forme :



$$C^{14} H^6 O^5 = C^2 O^2 + C^{12} H^6 O^3$$



$$C^{12} H^6 O^3 = H^2 O + C^{12} H^4 O^2$$

Il n'y a certainement rien à objecter contre ces équations, tant qu'on n'aura pas démontré que les analyses qu'elles représentent manquent d'exactitude. On peut seulement regretter que M. Pelouze n'ait pas cherché à expliquer la formation de la matière tannante signalée par M. Braconnot, et il faudra tenir compte, à l'avenir, de celle du produit noir soluble découvert par M. Robiquet. Mais M. Pelouze a très-bien représenté le commencement et la fin de la réaction, et il a rendu facile, pour ceux qui en feront l'analyse, la formation des équations relatives aux produits intermédiaires qu'il ne connaissait pas.

Tout ce que nous pouvons exiger de nos équations, c'est qu'elles représentent nos analyses avec fidélité, et nous ne pouvons analyser d'autres matières que celles que nous avons reconnues.

Ainsi, les équations qui précèdent, ne me semblent pas modifiées par le nouveau travail de M. Robiquet; de même que l'équation de l'acétone n'est pas changée par la nouvelle substance de M. Kane; de même que l'équation de la benzone n'est pas détruite par la formation de la naphtaline; de même enfin que l'équation de l'acide pyrocitrique n'est pas modifiée par la production simultanée de l'acétone et de cet acide.

De tous ces exemples, il résulte seulement que sous l'influence de la chaleur, la même matière organique peut se modifier suivant deux ou trois équations à la fois, tout à fait indépendantes l'une de l'autre, et dont la simultanéité s'explique assez par l'inégale distribution de la température et par les autres causes énumérées plus haut.

Mais les équations mises de côté, il faut encore s'expliquer sur un autre point. D'après M. Pelouze, non-seulement elles représentent les analyses des corps employés ou obtenus, mais aussi les effets de la distillation elle-même.

Ainsi à 215° on aurait $C^{14} H^6 O^5 = C^2 O^2 + C^{12} H^6 O^3$
Et à 250° $C^{14} H^6 O^5 = C^2 O^2 + C^{12} H^4 O^2 + H^2 O$

Comment se fait-il que M. Pelouze ait obtenu ces réactions de la manière la plus nette, et que M. Robiquet ait, au contraire, observé constamment des résultats complexes? Deux observateurs aussi habiles n'ont pu se tromper ni l'un ni l'autre sur ce point, et la différence vient sans doute de la manière d'opérer.

Ce que je tiens à préciser, c'est que si les analyses de M. Pelouze sont exactes, les équations auxquelles on est conduit sont acquises à la science, et que la découverte de corps intermédiaires, celles de réactions simultanées se représentant par d'autres équations et fournissant d'autres produits, les compléteraient sans les changer au fond.

Je ne veux pas dire néanmoins par là que s'il se rencontrait des réactions plus nettes encore que celles dont je viens de faire l'analyse, elles n'eussent un intérêt particulier pour la théorie. Mais cela est dif-

ficile à découvrir, ainsi qu'on le voit par les faits précédents et par ceux que nous offre l'acide méconique dont les réactions se placent au premier rang parmi les observations relatives aux corps pyrogénés non-seulement par la date, mais surtout par l'importance.

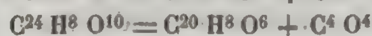
L'acide méconique donne naissance à deux acides pyrogénés; le premier se forme quand on fait bouillir un méconate avec de l'acide chlorydrique fumant; le second, en chauffant l'acide méconique à 260 ou 280°. Dans les deux cas, il y a dégagement d'acide carbonique, en même temps que les nouveaux acides prennent naissance.

L'acide méconique est représenté par $C^{14} H^4 O^7$
L'acide métaméconique par $C^{24} H^8 O^{10}$
L'acide pyroméconique par $C^{20} H^8 O^6$

De là résultent les deux équations suivantes :



$$2C^{14} H^4 O^7 = C^{24} H^8 O^{10} + C^4 O^4$$



$$C^{24} H^8 O^{10} = C^{20} H^8 O^6 + C^4 O^4$$

La formation de l'acide métaméconique a lieu sous trois conditions essentielles. La première, c'est l'ébullition de l'acide méconique avec de l'eau seule; mais dans cette circonstance remarquable, il se développe en même temps une matière brune dont la formation semble prouver qu'il se passe à la fois deux actions distinctes. La seconde, c'est l'ébullition d'un méconate avec l'acide chlorydrique. Là, point de matière brune, mais M. Robiquet pense que cela tient à ce que les éléments qui la produiraient prennent un autre arrangement sous l'influence de l'acide, ce qui est très-possible. Enfin la troisième, c'est l'exposition de l'acide méconique à une température de 220°, mais déjà à 170°. M. Robiquet a vu, qu'en outre de l'acide carbonique et de l'acide pyroméconique, on voyait beaucoup d'eau ruisseler dans les tubes de l'appareil. Or, il est clair que l'apparition de cette eau demeure inexpliquée jusqu'ici.

La distillation de l'acide méconique pour en extraire l'acide pyro-

méconique ne fournit pas des résultats plus nets; car on obtient, indépendamment des acides pyroméconique et carbonique, de l'eau chargée d'acide acétique, une huile empyreumatique et un peu de gaz inflammable; enfin un acide volatil et cristallisable distinct de l'acide pyroméconique.

Si l'on se demande en conséquence sur quoi reposent les lois relatives à la production des deux acides métaméconique et pyroméconique, on reconnaît bientôt que c'est sur l'analyse élémentaire de ces acides eux-mêmes.

L'acide méconique se fait remarquer par la facilité singulière avec laquelle à 100° il se convertit en acide métaméconique, en perdant de l'acide carbonique. Cette facilité m'avait conduit à discuter la question de savoir si l'acide carbonique ainsi développé existait ou non dans l'acide méconique, et la comparaison entre les trois acides m'avait conduit à nier cette préexistence. M. Robiquet a dit quelque part que j'avais eu sans doute de bonnes raisons pour me décider à ce sujet, et je croirais manquer au sentiment de ma dignité, si je reculais, en ce moment, devant l'occasion de les expliquer.

Sans doute on peut dire à la rigueur que l'acide méconique est représenté par de l'acide carbonique et de l'acide métaméconique, ou bien par de l'acide carbonique et de l'acide pyroméconique. Mais voici les raisons que j'ai données pour combattre cette opinion, que j'étais le premier à émettre.

Un atome d'acide méconique $C^{14} H^4 O^7$ sature, d'après M. Liebig, un atome d'oxyde d'argent. En perdant un atome d'acide carbonique, il perd de son pouvoir saturant, car il donne naissance à de l'acide métaméconique $C^{12} H^4 O^5$, qui ne sature qu'un demi-atome d'oxyde d'argent, d'après les analyses que l'on doit aussi à M. Liebig. Là il y a donc à la fois perte du pouvoir acide, en même temps qu'il y a perte d'acide carbonique; ce qui s'accorderait avec la pensée que l'acide carbonique préexistait.

Mais l'acide métameconique $C^{24} H^8 O^{10}$, en perdant de l'acide carbonique $C^4 O^4$ donne naissance à un nouvel acide $C^{20} H^8 O^6$ qui conserve

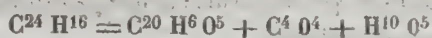
la faculté de saturer la même quantité de base, et ici je m'en suis rapporté à l'analyse du pyroméconate de plomb de M. Robiquet lui-même De sorte qu'en perdant deux atomes d'acide carbonique, l'acide métaméconique demeurerait tout aussi acide qu'auparavant; ce qui me paraissait peu probable, en admettant qu'il y eût quelque rapport entre les acides de cet ordre et l'acide sulfovinique.

M. Robiquet a fait à ce raisonnement l'objection suivante : l'acide pyroméconique et l'acide méconique traités par la potasse montrent une grande différence sous le rapport de leur pouvoir neutralisant mesuré par les papiers. Il faut cinq fois moins de potasse pour neutraliser l'effet de l'acide pyroméconique, qu'il n'en faut pour neutraliser l'effet de l'acide méconique, par exemple.

Je ne conteste nullement ce résultat, mais je ne comprends pas bien ce qu'il prouve; car tout mon raisonnement s'applique évidemment à ce qu'on appelle *capacité de saturation* dans un acide, chose qui se mesure, comme on sait, par le poids de son équivalent, et nullement par sa saveur aigre, ou par la quantité de potasse qu'il peut neutraliser au papier de tournesol. Quelle idée aurait-on de la capacité de saturation de l'acide carbonique ou de l'acide silicique, si on voulait la mesurer au moyen de la quantité de potasse qu'ils peuvent neutraliser au papier bleu ?

Je me hâte d'ajouter qu'on pourrait soutenir et combattre l'opinion que j'avais énoncée à cet égard par des raisons tirées d'expériences dont je n'avais pas connaissance alors : mais c'est déjà trop sur un tel sujet; il faudrait reprendre la question au point de vue général, et je m'en suis déjà suffisamment expliqué.

On me permettra maintenant d'indiquer les équations suivantes, sans m'y arrêter : 1° celle de la formation de l'acide pyromucique.



$$C^{24} H^{16} = C^{20} H^6 O^5 + C^4 O^4 + H^{10} O^5.$$

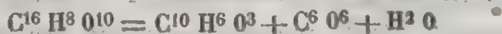
2° Celle de la formation de l'acide maléique.



$$C^8 H^4 O^4 = C^8 H^2 O^3 + H^2 O$$

Et $C^8 H^2 O^3$, représente ici l'acide maléique ou paramaléique, selon la température employée.

L'acide tartrique demande, au contraire, quelques détails plus circonstanciés. Si je me contentais de dire qu'il donne par la distillation un acide qui a pour formule $C^{10} H^6 O^3$, on comprendrait de suite que sa formation s'exprime par l'équation suivante :



$$C^{16} H^8 O^{10} = C^{10} H^6 O^3 + C^6 O^6 + H^2 O$$

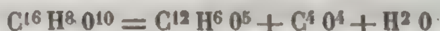
Mais si j'ajoutais que l'acide tartrique possède, comme l'acide citrique, la faculté de se décomposer sous l'influence d'une dissolution bouillante et concentrée de potasse, et qu'il fournit ainsi de l'oxalate et de l'acétate de potasse, on concevrait tout de suite que sa décomposition doit donner naissance à des produits plus compliqués.

En effet, ici l'acide $C^{10} H^6 O^3$ ne se présente qu'en faible proportion; le produit principal consiste en un liquide acide très-chargé d'acide acétique, et renfermant un autre acide, l'acide pyruvique de Berzélius. L'illustre chimiste suédois a donné l'analyse de cet acide; mais il n'a pas reconnu que sa formation se rattache à une circonstance qui en fait un corps fort digne d'intérêt : pour s'en convaincre, il suffit de lire l'équation suivante :

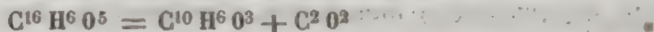


$$C^{16} H^8 O^{10} = C^{12} H^6 O^5, C^4 O^4, H^2 O$$

Ne semble-t-il pas qu'il y ait là une succession d'effets, comme nous en avons déjà vu souvent, et qui se représenterait comme il suit :



$$C^{16} H^8 O^{10} = C^{12} H^6 O^5 + C^4 O^4 + H^2 O$$



$$C^{16} H^6 O^5 = C^{10} H^6 O^3 + C^2 O^2$$

Ainsi l'acide pyruvique précéderait l'acide pyrotartrique, et sa volatilité expliquerait son abondance.

Indépendamment de ces produits, l'acide tartrique donne de l'acide acétique ; il fournit du gaz inflammable. Il paraît qu'il produit aussi de l'esprit pyroacétique, et l'on retrouve en conséquence, là cet autre

ordre de produits correspondants à la faculté qu'il possède de se convertir en acide acétique et oxalique sous l'influence des alcalis.

Il est bien digne de remarque qu'on obtient absolument les mêmes produits avec l'acide tartrique et avec l'acide racémique; ce qui prouve bien que les produits pyrogénés sont peu propres à nous éclairer sur les formules rationnelles des corps, car à coup sûr la formule rationnelle des acides tartrique et racémique ne saurait être la même.

Ce n'est pas tout, l'acide tartrique a fourni dans ces derniers temps, sous l'influence de la chaleur, des produits d'un tout autre ordre et d'un intérêt tel que je considère les observations que je vais rapporter comme devant être rangées parmi les observations les plus intéressantes dont la chimie organique se soit depuis longtemps enrichie.

Je veux parler des observations de M. Frémy qui, loin d'étudier les produits volatils de la décomposition de l'acide tartrique, s'est attaché à définir avec soin les modifications que cet acide éprouve avant de se convertir en substances volatiles.

Il a reconnu l'exactitude de l'observation faite par M. Braconnot sur le changement que l'acide tartrique éprouve par la fusion; mais il s'est rendu compte avec un soin scrupuleux de la cause de ce changement, et il a été conduit ainsi, je le répète, aux observations les plus intéressantes.

Chauffez l'acide tartrique cristallisé à 200° pendant un temps plus ou moins long, et vous lui ferez perdre successivement des quantités d'eau diverses, et il se convertira par là en des produits dont on se forme une idée juste en les comparant aux modifications de l'acide phosphorique.

On aurait ainsi, en effet :

$C^{16} H^8 O^{10} + 2 H^2 O$	Acide tartrique cristallisé prend	2 at. de base.
$C^{16} H^8 O^{10} + \frac{3}{2} H^2 O$	Acide tartralique..........	$\frac{3}{2}$ at. de base.
$C^{16} H^8 O^{10} + H^2 O$..	Acide tartrélique.............	1 at. de base.
$C^{16} H^8 O^{10}$.......	Acide tartrique anhydre.......	0

L'acide tartrique anhydre est insoluble dans l'eau; il ne forme pas

de sel, car dès qu'on le combine avec une base, il produit des combinaisons que l'on reconnaît pour des tartrélates, puis des tartralates et enfin des tartrates. Sous l'influence de l'eau nécessaire pour produire leurs sels, tous ces acides tendent à repasser à l'état d'acide tartrique.

Si j'ajoute que l'acide tartrique perd dans l'émétique, et sous l'influence d'une température de 220°, deux autres atomes d'eau, on comprendra qu'un travail général sur la constitution des acides organiques soit devenu indispensable.

Du reste, nous voilà revenus à une classe de phénomènes qui permettent de comprendre dans quelles limites il faut maintenir l'action de la chaleur, pour qu'elle modifie les corps organiques sans altérer la constitution de leur radical. Nous voyons par le contraste des effets obtenus, quand on fond l'acide tartrique sans le distiller, et de ceux qu'on détermine par sa distillation, comment une température modérée peut produire des modifications où le radical se conserve; tandis que sous l'influence d'une plus haute chaleur le radical se détruit et des produits tout nouveaux prennent naissance.

Pour faire une application frappante de ce point de vue, je rappellerai que le sulfate neutre d'hydrogène carboné de Sérullas étant un corps décomposable par la distillation, il ne faut jamais le préparer en distillant un sulfovinate. Mais si l'on expose un sulfovinate à une température capable d'en dissocier les éléments, et qu'ensuite on soumette le résidu à l'action de l'éther sulfurique, on aura là un moyen de se procurer le sulfate d'hydrogène carboné pur. C'est une méthode qu'il faut généraliser; car bien souvent on produit des matières imparfaitement volatiles, qui distillées, se montreront impures, qui, non distillées, seront, au contraire, parfaitement intactes.

Ces réflexions nous conduisent tout naturellement à compléter cette partie de notre travail par un exposé sommaire des résultats qu'on a obtenus, non plus en soumettant les acides ternaires à l'action du feu, mais en y exposant des corps plus complexes encore, ceux que l'on considère généralement comme des composés neutres; c'est-à-dire, les sucres, les gommes, le ligneux, etc.

Les phénomènes que produisent les sucres quand on les soumet à l'action de la chaleur vont nous fournir un exemple très-propre à faire ressortir les différences que peut présenter à l'égard des corps le même agent de décomposition, en raison des circonstances dans lesquelles il intervient.

On sait depuis longtemps que quand on chauffe du sucre dans un appareil distillatoire, il se dégage de l'eau, de l'acide acétique, une huile empyreumatique, de l'acide carbonique, des gaz inflammables consistant en hydrogène, hydrogène carboné et en oxyde de carbone. Quand le dégagement des produits volatils a cessé, on trouve dans la cornue un résidu de charbon qui présente une grande porosité.

Par suite de l'application de la chaleur faite sans précaution, les sucres se transforment donc en des produits qui n'ont aucune liaison directe avec leur nature propre et qui prennent naissance, dans les mêmes circonstances, par la décomposition de toutes les substances qui, comme eux, renferment beaucoup d'oxygène, à la présence duquel j'attribue la non-volatilité de cette classe de corps et la formation de ces grandes quantités d'eau et d'acide carbonique qui se développent toujours quand ils se décomposent.

Mais si l'on soumet à l'action de la chaleur ces mêmes corps, en éle vant la température graduellement et avec circonspection, les phénomènes prennent un tout autre aspect, et présentent alors une grande simplicité; c'est du moins ce qui résulte des faits relatifs à la décomposition des sucres par la chaleur, observés récemment par M. Peligot.

Lorsqu'on soumet le sucre de cannes à la température de 180° cent., il fond en un liquide visqueux, incolore : à cet état il n'a pas subi d'altération. Néanmoins, en le maintenant longtemps fondu à cette température, il brunit et perd de l'eau aux dépens de sa constitution qui se trouve alors profondément altérée.

Si on chauffe le sucre à 210 ou 220°, et si on a soin de ne pas dépasser cette température, ce qu'on obtient aisément en faisant usage du bain d'huile, le sucre se boursoufle beaucoup, une réaction vive et

comme spontanée se développe, il se dégage beaucoup de vapeur d'eau; en même temps, le produit qui reste dans la cornue acquiert une teinte brune de plus en plus intense. Dans cette circonstance, il ne se dégage aucun gaz; l'eau qui prend naissance renferme seulement quelques traces d'acide acétique et d'une matière huileuse qui exhale faiblement l'odeur particulière au sucre brûlé.

En maintenant la température à 210° tant que la matière se tuméfie; et en mettant fin à l'opération aussitôt que ce phénomène cesse d'apparaître; on obtient dans la cornue un produit noir, cassant, présentant l'aspect brillant de l'antracite. Ce produit, auquel M. Peligot a conservé le nom de caramel, est très-soluble dans l'eau : il attire même fortement l'humidité de l'air. Sa dissolution aqueuse offre une riche teinte de sépia; il est insoluble dans l'alcool, ce qui permet de le séparer du sucre et d'une matière amère qu'il peut contenir quelquefois en petite quantité.

Ainsi purifié, sa saveur ne rappelle en rien la saveur douce du sucre : elle est nulle, comme celle de la gomme arabique. Placé sous l'influence de la levure de bière, il ne manifeste aucun signe de fermentation.

Sa composition est fort simple; comme celle du sucre, elle peut être représentée par du carbone et de l'eau, les éléments de ce dernier corps s'y trouvant en moindre quantité que dans le sucre, ainsi que cela résulte de sa production elle-même. La formule $C^{48} H^{36} O^{18}$ représente cette composition.

Or, comme le sucre candi est représenté, d'après M. Peligot, par la formule $C^{48} H^{36} O^{18}, 4 H^{2}O$, les quatre atomes d'eau de ce corps étant remplacés dans le saccarate de plomb par quatre at. d'oxyde de plomb, on voit que le caramel présente la composition du sucre anhydre, tel qu'on ne peut pas l'obtenir à l'état de liberté.

Le sucre d'amidon, soumis à l'action de la chaleur dans les mêmes circonstances que le sucre de canne, donne naissance aux mêmes phénomènes, et laisse un produit tout à fait identique avec le caramel dont il vient d'être question. Seulement, il se dégage une plus grande

quantité d'eau, la matière se tuméfie davantage et plus longtemps. On se rappelle que ce sucre renferme plus d'hydrogène et d'oxygène dans le rapport qui constitue l'eau que n'en contient le sucre de cannes. La formule qui le représente à l'état cristallisé est la suivante : $C^{48} H^{56} O^{28}$.

Quand d'ailleurs le caramel lui-même est soumis à l'action progressive de la chaleur, ou quand on outrepasse dans sa préparation la température convenable, il se fait encore de l'eau, et on obtient un produit insoluble, qui renferme encore beaucoup d'hydrogène et d'oxygène, toujours dans le même rapport que dans les corps primitifs. Il arrive enfin une époque à laquelle la température devenant trop élevée, une réaction décidément destructive s'opère entre les éléments organiques ; c'est alors seulement qu'il se forme des gaz et des produits bitumineux, etc. Il serait intéressant de fixer pour chaque substance à quelle température commence cette décomposition ultime.

La production du caramel et sa constitution présente une relation intime avec la nature des sucres, qui sous l'influence des acides, des bases, du ferment, de la diastase, etc., s'altèrent si facilement ; tantôt en gagnant, tantôt en perdant de l'hydrogène et de l'oxygène, toujours dans le rapport que ces gaz présentent dans l'eau.

Il est vraisemblable que le ligneux, l'amidon, les gommes, soumis comme les sucres à l'action constante de la chaleur exactement nécessaire pour les décomposer, donneraient naissance à des phénomènes analogues ; à l'égard du ligneux, ces phénomènes seraient difficiles à observer dans leurs différentes phases, ce corps n'étant pas fusible, et la chaleur ne pouvant par suite lui être appliquée que d'une manière inégale, si on n'employait une méthode particulière.

Mais je vais faire connaître une méthode que je regrette de n'avoir pas publiée plus tôt, car je suis sûr qu'elle aurait donné des résultats avantageux entre les mains des chimistes si nombreux qui se sont appliqués à l'étude des corps pyrogénés dans ces derniers temps.

Je m'en suis servi il y a déjà longtemps, pour démontrer que par une carbonisation imparfaite du bois, quand elle s'exécute convenablement, il se perd à peine de matière combustible. J'ai engagé par suite

les maîtres de forge à remplacer le charbon par des fumerons, et cette idée, mise en pratique d'abord par M. Dufournet, ancien élève de l'École centrale, est devenue plus tard l'objet d'une importante exploitation.

Le meilleur moyen d'opérer la distillation du bois consiste à mettre du mercure dans une cornue tubulée, et à suspendre le bois à distiller dans l'axe de la cornue, au milieu du bain de mercure; il est facile de se convaincre, par ce moyen, qu'à 350° le bois se convertit en une substance charbonneuse entièrement insoluble dans l'eau ou dans l'ammoniaque. Il ne se dégage presque pas autre chose que de l'eau, surtout si la température est convenablement appliquée au fond de la cornue.

Je ne fais aucun doute qu'on puisse tirer un bon parti de ce procédé pour l'étude des corps pyrogénés; on comprend, en effet, que si, au lieu de chauffer inégalement et lentement les matières que l'on veut distiller, on les faisait tomber par petites portions dans la cornue renfermant le mercure, à une température donnée, on aurait le double avantage de les chauffer très-vite et de les chauffer très-uniformément.

Ce serait sortir du cadre que j'ai dû me tracer, que d'exposer ici les faits qui ont été observés dans la distillation du bois en grand. J'ai dû me borner à réunir dans cet écrit les faits qui peuvent fournir matière à discussion, et laisser de côté ceux qui m'eussent renfermé dans le rôle de narrateur; ceux-là ont leur place dans tous les traités de chimie, et il n'en peut pas être ici question.

Je termine par une simple remarque : dans la distillation du bois, comme dans celle de beaucoup de substances organiques, il y a formation de vinaigre. Y a-t-il quelque rapport entre cette production de vinaigre et celle qui s'observe quand on soumet pendant trop longtemps les bois de fusil à l'action de la vapeur d'eau, dans les manufactures d'armes? La température ne dépasse guères 100° dans cette circonstance, mais on sait néanmoins que si l'opération est trop prolongée, la production d'acide acétique est assez considérable pour que

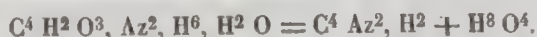
le bois en exhale longtemps et vivement l'odeur caractéristique.

Si ce phénomène tient à l'action simultanée de la vapeur d'eau et de l'air, n'en faut-il pas conclure que dans la distillation des matières organiques, indépendamment des précautions indiquées pour se mettre à l'abri des variations de température, il serait fort utile de prendre quelques précautions pour purger les appareils d'air ?

A l'aide des principes que nous nous sommes faits relativement à l'action de la chaleur sur les matières organiques, nous allons maintenant exposer très-facilement les faits relatifs aux matières azotées.

Ici nous verrons intervenir sans cesse, passer de l'un à l'autre, trois radicaux qui jouent un rôle incontesté dans les réactions relatives aux corps organiques azotés ; je veux parler du cyanogène $C^4 Az^2$, de l'ammoniaque $Az^2 H^6$, et de l'amide $Az^2 H^4$.

En veut-on une première preuve, il suffit de rappeler cette curieuse expérience de M. Pelouze, qui a vu le formiate d'ammoniaque se convertir par la distillation en acide cyanhydrique, d'après la formule suivante :



$$C^4 H^2 O^3, Az^2, H^6, H^2 O = C^4 Az^2, H^2 + H^8 O^4.$$

En veut-on une seconde, il suffit de considérer la production de l'oxamide et toute la suite des réactions qui se rattachent à ce corps.

On sait que M. Gay-Lussac a trouvé que l'acide oxalique ordinaire donne à la distillation, de l'eau, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, comme on pouvait s'y attendre ; mais que, de plus, il a obtenu dans cette distillation de l'acide formique, chose nouvelle, et, on peut le dire, tout à fait imprévue. En partant de la réaction précédente, on serait donc porté à supposer que la distillation de l'oxalate d'ammoniaque donne naissance à de l'acide cyanhydrique, comme produit secondaire. Nous allons voir ce qui s'y passe en réalité, mais avant d'examiner à fond les produits de la distillation de ce sel, un mot sur la nature de l'acide oxalique me paraît nécessaire.

On sait, d'après M. Dulong, que l'oxalate de zinc se décompose en

oxyde de zinc, acide carbonique et oxyde de carbone, et l'oxalate d'argent, en argent et acide carbonique.

Ces faits soulèvent une grave question sans la résoudre. L'acide oxalique est-il un oxacide hydraté $C^4 O^3, H^2 O$, ou bien un hydracide $C^4 O^4 H^2$? Généralement on a admis la première opinion; M. Dulong a cherché à faire prévaloir la seconde, et je suis persuadé que le plus grand nombre des chimistes flotte entre les deux. Les faits connus et surtout ceux qui se rattachent à l'action du feu sur l'acide oxalique ou les oxalates, sont insuffisants pour prononcer.

L'action de la chaleur sur l'oxalate d'ammoniaque, sans nous rien apprendre de décisif sur la question dont je viens de parler, mérite une attention particulière sous ce rapport, et fournit en résumé des produits plus favorables à l'hypothèse qui ferait de l'acide oxalique un oxacide, qu'à l'autre; elle assimile l'acide oxalique à l'acide sulfurique et à l'acide carbonique, et à moins de faire de tous ces acides des hydracides, l'acide oxalique semble destiné à conserver sa formule; mais il est bien possible que tous les acides soient des hydracides.

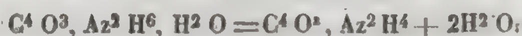
Que l'on chauffe, en effet, de l'oxalate d'ammoniaque dans une cornue, et l'on voit la matière fondre ou devenir écumeuse à la surface de contact avec les parois du vase. Un bouillonnement très-limité s'y observe, et la masse entière ne semble jamais participer à la réaction qui s'effectue successivement sur toutes ses parties à mesure qu'elles viennent au contact des parois. Il se dégage de l'eau, de l'ammoniaque, du carbonate d'ammoniaque, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, un peu d'oxalate d'ammoniaque, enfin de l'oxamide. La formation de ce dernier corps s'explique d'elle-même, quand on sait qu'il se représente par un atome d'oxalate d'ammoniaque, moins un atome d'eau.

Si on me demandait comment j'ai été conduit à découvrir l'oxamide, je répondrais très-franchement que je cherchais quelque nouvelle combinaison du cyanogène dans les produits de la décomposition de l'oxalate d'ammoniaque, qui peut se représenter par du cyanogène et de l'eau.



$$C^4 O^3, Az^2 H^6, H^2 O = C^4 Az^2, H^8 O^4$$

Au lieu de trouver un composé cyanique, il se produisit l'oxamide, que je me représentai comme une substance formée d'oxyde de carbone et d'un azoture d'hydrogène particulier. Elle se forme dans cette supposition de la manière suivante.

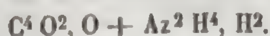


$$C^4\,O^3,\,Az^2\,H^6,\,H^2\,O = C^4\,O^2,\,Az^2\,H^4 + 2H^2\,O.$$

Ayant été conduit à la formuler de la sorte, par des motifs qu'il serait trop long de développer ici, et ayant mis de côté les idées qui m'avaient conduit à découvrir ce corps, et qui consistaient, comme on voit, à supposer la formation de quelque nouvelle combinaison cyanique, il m'a semblé assez curieux que M. Lövig ait proposé dernièrement une nouvelle théorie de l'oxamide, qu'il considère précisément comme étant formée de cyanogène et d'eau. C'est un corps de cette nature que je cherchais quand j'ai obtenu l'oxamide, et quoiqu'elle puisse être représentée par de l'eau et du cyanogène, je regarde comme une chose heureuse pour la science de ne m'être pas laissé préoccuper ni par le vain désir de voir se produire ce que j'avais prévu, ni par la composition apparente de l'oxamide, et d'avoir établi de suite sa formule rationnelle sur des principes dont on a tant tiré d'utilité depuis lors, et dont j'espère que le rôle n'est pas encore terminé.

Tout ce qu'on vient de dire de l'acide oxalique, il faudrait le répéter de l'acide mellitique; tout, jusqu'à la formation de l'oxamide; car je suis bien convaincu que certains cristaux verts qui se forment quand on distille du mellate d'ammoniaque, ne sont pas autre chose que de la mellamide.

La formule et la formation de l'oxamide me fournira matière à deux réflexions : la première, c'est que ce corps est très-favorable à ceux qui soutiennent l'hypothèse que j'ai avancée, il y a long-temps, sur la nature des acides oxalique et carbonique, et qui veulent y voir un acide formé de C^4O^2+O; car on peut écrire alors l'oxalate d'ammoniaque de la manière suivante :



$$C^4\,O^2,\,O + Az^2\,H^4,\,H^2.$$

Et dès lors la formation de l'eau et de l'oxamide se conçoit sans difficulté.

La seconde, c'est que M. Lövig me semble avoir mal compris la question des amides, quand il a cru pouvoir la décider en constatant la formation du cyanure de potassium par l'action du potassium sur ces matières. Il ne fallait pas se contenter de reconnaître l'existence de ce corps, il fallait se rendre compte aussi de la nature et de la proportion des autres produits, et montrer qu'une même théorie différente de la mienne pouvait expliquer les propriétés de toutes les amides.

Quand on fait passer l'oxamide à travers d'un tube rouge, cette substance se décompose entièrement, et ne dépose pas de charbon. Il se produit beaucoup d'urée, de l'acide cyanhydrique, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'ammoniaque. M. Liebig, qui a fait cette expérience, en a calculé les résultats de la manière suivante :

1 At. d'urée....................	C^4	Az^4	H^8	O^2
1 At. acide cyanhydrique......	C^4	Az^2	H^2	
2 At. acide carbonique........	C^4			O^4
2 At. oxyde de carbone.........	C^4			O^2
1 At. ammoniaque.............		Az^2	H^6	
Sont produites par 4 at. oxamide.......	C^{16}	Az^8	H^{16}	O^8

Je ferai à ce sujet une remarque qui s'est déjà présentée plusieurs fois dans le cours de cet écrit : c'est que ces sortes de réactions complexes me semblent peu vraisemblables. Je crois que les produits qui se forment en pareil cas proviennent de plusieurs équations simples qui se produisent simultanément, et je suis convaincu, par exemple, que la décomposition de l'oxamide ne donnerait pas les produits qui précèdent dans le même rapport à chaque opération. Mais il me semble que les deux équations suivantes rendent raison des faits d'une manière plus rationnelle.

2 At. oxamide $C^8\ O^4,\ Az^4\ H^8 = 1$ at. urée $C^4\ O^2,\ Az^4\ H^8 + 1$ at. ox. de carb. $C^4\ O^2$.
2 At. oxamide $C^8\ O^4,\ Az^4\ H^8 = 1$ at. cyanh. d'am. $C^4\ Az^2\ H^2,\ Az^2\ H^6 + 1$ at. acide carb. $C^4\ O^4$.

Je n'aurais, certes, pas insisté sur cette remarque, si quelques exemples récents ne m'avaient prouvé que des chimistes fort éclairés peuvent, faute de l'avoir faite, se livrer à de longues recherches, dans le seul but de découvrir l'équation générale très-complexe d'une réaction qui se compose évidemment du *mélange fortuit* de plusieurs équations partielles très-simples en elles-mêmes.

L'urée peut donc s'engendrer de l'oxamide par une simple perte d'oxyde de carbone. Qu'on se rappelle, en effet, leur constitution vraie, et ce résultat ne surprendra pas.

L'urée et l'oxamide représentent, à mes yeux, deux combinaisons que je ne crains pas de comparer au sublimé corrosif et au calomel, au protochlorure et au bichlorure de mercure.

L'oxamide serait de l'amidure d'oxyde de carbone $C^4 O^2, Az^2 H^4$.

L'urée serait du biamidure d'oxyde de carbone $C^4 O^2, Az^2 H^4$.

On doit donc être en état de transformer l'oxamide en urée, en lui enlevant de l'oxyde de carbone, et l'urée en oxamide, en lui enlevant de l'amide.

Dans ces dernières années, la théorie de l'urée a été attaquée par M. Morin, qui a essayé d'y substituer un autre radical qu'il appelle l'uryle, je crois. Le travail de M. Morin sur cette question ne mérite pas la moindre attention, et il faudrait le mettre complétement à l'écart, si la place qu'il occupe dans un journal sérieux et savant ne lui donnait quelque importance.

Ce qui a induit en erreur M. Morin, indépendamment de son inexpérience évidente dans l'analyse organique, c'est la propriété que possède l'urée de s'unir aux chlorures alcalins.

Ainsi, quand on dit que l'urée fait cristalliser le sel marin en octaèdres, et le sel ammoniac en cubes, il y a confusion entre un effet purement physique et une véritable combinaison chimique, dont l'existence n'est pas douteuse pour moi.

Pour obtenir ces composés, il suffit d'abandonner à l'évaporation des dissolutions mixtes d'urée et des chlorures que l'on veut combiner

avec elle ; on obtient, avec le sel ammoniac, des cristaux volumineux ; avec le sel marin, des cristaux plus petits.

0,750 des cristaux d'urée et de sel ammoniac ont fourni 0,292 d'acide carbonique, et 0,490 d'eau.

Ces résultats correspondent à la formule suivante :



$$Az^2\,H^6,\ Ch^2\,H^2 + C^4\,O^2,\ Az^4\,H^8.$$

Où l'on voit figurer un atome de chaque élément ; en effet, on aurait par cette formule :

			Exp.
Az^6	531	»	»
Ch^4	153	10,7	10,7
O^2	200	»	»
C^2	442	»	»
H^{16}	100	7,1	7,2
	1426		

Voici d'autre part l'analyse de la combinaison que l'on obtient au moyen du sel marin.

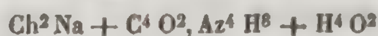
0,935 matière, donnent 0,419 de sel marin ;

1,007 de la même, fournissent 0,310 acide carbonique et 0,385 eau.

Ces résultats conduisent à la formule brute suivante :

			Exp.
Az^4	354	»	»
C^4	153	8,8	8,5
O^4	400	»	»
H^{12}	75	4,4	4,4
$Ch^2\,Na$	733	43,8	44,8
	1715		

D'où l'on tire comme formule rationnelle :



$$Ch^2\,Na + C^4\,O^2,\ Az^4\,H^8 + H^4\,O^2$$

La formation de ces composés doit jouer un grand rôle dans la préparation de l'urée ou dans l'analyse de l'urine, et elle explique les mé-

comptes que certains chimistes ont éprouvés quand ils ont voulu répéter les expériences que nous avions faites, le docteur Prévost et moi, sur la présence de l'urée dans le sang des animaux privés de reins.

Mais sous d'autres rapports, elle n'est pas moins digne d'intérêt ; elle nous montre en effet entre l'urée et les sucres, qui se combinent aussi avec le sel marin, une analogie que quelques expériences relatives à l'action du ferment sur l'urée avaient déjà indiquée.

Je fais remarquer enfin que l'urée, dans ces composés, conserve bien son rôle, et se conduit tout à fait comme un corps analogue aux chlorures.

En résumé, l'oxalate d'ammoniaque donne l'oxamide, l'oxamide donne l'urée, et dans ces trois produits, nous avons comme substance azotée, $Az^2 H^6$ et $Az^2 H^4$. Mais qu'on soumette l'urée elle-même à l'action du feu, et la scène va changer. En effet, ce produit fond à 120°; bientôt il se dégage de l'ammoniaque et laisse un premier résidu formé d'acide cyanurique retenant plus ou moins d'ammoniaque; rien de plus simple que ce changement.



L'urée $= C^4 O^2, Az^4 H^8$

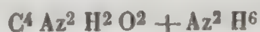
Qui peuvent se représenter par :



$C^4 Az^2 O + Az^2 H^6, H^2O$

C'est-à-dire, par le cyanite d'ammoniaque, au moyen duquel Wöhler a produit son urée artificielle.

Ou bien encore par :



$C^4 Az^2 H^2 O^2 + Az^2 H^6$

C'est-à-dire, par de l'acide cyanurique et de l'ammoniaque, corps dans lesquels elle se transforme par la chaleur.

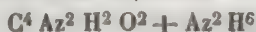
Tous ces changements s'effectuent ou se représentent par les évolutions d'un atome d'eau.



$C^4 Az^2 O, Az^2 H^6, H^2 O$



$C^4 O^2, Az^4 H^8$



$C^4 Az^2 H^2 O^2 + Az^2 H^6$

L'eau du cyanate d'ammoniaque disparaît dans la formation de l'urée, puis revient se fixer aux éléments de l'acide cyanique, pour produire de l'acide cyanurique.

Mais arrivés à ce dernier corps, nous ignorons la nature du radical. Quest-ce que l'acide cyanurique? Renferme-t-il en effet un radical cyanique? Quand on étudie avec attention l'histoire de l'urée, on conserve quelque doute à ce sujet.

Quoi qu'il en soit, que l'on soumette à son tour l'acide cyanurique à la distillation, et on le verra se convertir en acide cyanique hydraté par un nouveau déplacement de son atome d'eau; la formule suivante exprime ce changement.



$$C^4 Az^2 H^2 O^2 = C^4 Az^2 O, H^2 O$$

Ainsi, à la place de l'acide cyanurique cristallisable et fixe, nous avons un liquide très-fluide, très-pénétrant, tout à fait comparable à l'acide sulfureux liquide ou au vinaigre radical; il conserve toutes ces propriétés tant qu'il est maintenu à 18 ou 20° au-dessous de zéro, mais qu'on le laisse reprendre la température ordinaire, et alors de nouveaux effets produits par la chaleur ne manquent pas de se manifester, et ils sont bien remarquables.

L'acide cyanique ainsi obtenu, éprouve en effet par une faible élévation de température, celle qui de 18 au-dessous de zéro le ramène vers 10 ou 12 au-dessus de zéro, par exemple, les changements les plus singuliers.

Dès que le vase qui le renferme a pris la température ordinaire, l'acide se trouble, devient laiteux et commence à bouillir, en s'échauffant spontanément et fortement.

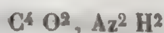
Le liquide s'épaissit et devient pâteux; il se produit dans la masse de telles explosions, qu'elle est projetée de tous côtés et qu'on s'attend à voir à chaque instant le vase qui le renferme se briser en éclats.

Au bout de quelques minutes, l'acide cyanique se trouve converti en une masse sèche, compacte, d'un blanc intact; c'est ce qu'on appelle l'acide cyanurique insoluble, l'acide paracyanurique.

Mais est-ce bien là le nom que mérite cette substance singulière, et ne faut-il pas plutôt la ranger au rang des amides ? On en demeure convaincu, quand on sait que sous l'influence des acides, elle se comporte précisément à la manière de l'urée, donnant ainsi naissance à de l'ammoniaque et de l'acide carbonique.

Cette matière est bizarre, en effet, car les acides agissent sur elle comme ils feraient sur de l'acide cyanique ; la chaleur lui fait éprouver tous les effets qu'elle opère sur l'acide cyanurique ; et l'on serait tout aussi fondé de la considérer comme étant une modification de l'acide cyanique, qu'une modification de l'acide cyanurique.

La manière la plus simple de l'envisager serait celle où l'on écrit sa formule de la manière suivante :



$$C^4\,O^2,\ Az^2\,H^2$$

En admettant l'existence de cette classe d'amides où l'azoture d'hydrogène ne renferme plus que 2 atomes d'hydrogène, on concevrait dès lors comment se forment les produits de sa décomposition par les acides aqueux, car ont aurait :



$$C^4\,O^2,\ Az^2\,H^2 + H^4\,O^2 = C^4\,O^4 + Az^2\,H^6$$

Quoi qu'il en soit, si l'on distille cette substance, elle disparaît et reproduit l'acide cyanique hydraté, qui, à son tour, la régénère ; et dès lors s'arrête et se clôt la liste de ces transformations si remarquables que nous venons d'énumérer.

Rappelons ces transformations, et leur nombre, leur netteté deviendront plus frappants par cette comparaison plus prochaine.

L'oxalate d'ammoniaque, par la chaleur, donne, à la distillation :

L'oxamide ; celle-ci, dans un tube rouge, fournit :

L'urée, qui, chauffée à 120°, produit :

L'acide cyanurique, que la distillation transforme en :

Acide cyanique hydraté, qui, passant de — 18 à + 10, devient :

Acide cyanurique insoluble, qu'une nouvelle distillation transforme en :

Acide cyanique hydraté, etc.

Ainsi, sous l'influence de la chaleur, nous voyons l'azote passer de l'état d'ammoniaque à celui d'amide, puis de cyanogène, puis revenir à l'état d'amide; nous voyons l'eau ou ses éléments disparaître ou passer tantôt au côté positif, tantôt au côté négatif de la combinaison.

Et quand ce résumé sommaire met sous nos yeux, d'un seul coup, tant de faits et des faits si importants, nous n'avons plus besoin de nous demander alors où est le secret de cette obstination singulière avec laquelle MM. Liebig et Vöhler poursuivent l'examen de ces diverses combinaisons depuis quelques années.

N'est-il pas clair, en effet, qu'en des corps formés de tant d'éléments et d'éléments si mobiles, on est presque sûr, à chaque essai, de faire naître de nouveaux arrangements, de nouveaux produits?

N'est-il pas clair enfin, que si quelque chose promet de nous éclairer sur les questions les plus délicates de la physiologie chimique, c'est l'étude, c'est la création de cette foule de corps qui nous montrent les matières azotées sous des aspects si variés et si neufs?

D'ailleurs, et c'est là surtout ce que je me suis proposé de mettre en évidence, n'est-il pas bien clair, par cet exemple, que la chaleur exerce sur les matières organiques une réaction dont le principe se rattache à la nature de leurs radicaux, en certaines occasions et point en d'autres?

Quand l'oxalate d'ammoniaque donne de l'oxamide, dans les métamorphoses des acides cyanique et cyanurique, on peut bien dire que les radicaux ne sont pas changés; mais dans la conversion de l'oxamide en urée et en cyanhydrate d'ammoniaque, dans celle de l'urée en acide cyanurique, il est difficile de croire qu'il en soit ainsi.

Il faut donc faire un usage très-modéré des réactions produites par la chaleur, pour remonter à leur formule rationnelle. J'espère avoir laissé peu de doutes sur ce point dans l'esprit des chimistes.

J'espère aussi que l'on comprendra mieux, à l'avenir, combien il serait fâcheux pour la science dans les réactions un peu compliquées,

et celles de la chaleur sont souvent dans ce cas, de chercher à les représenter par une formule générale. Il faut y voir de véritables mélanges, variables sans aucun doute, mais renfermant des produits qui, pris en petit nombre, se rapportent chacun de leur côté à des équations simples et correctes.

Ce point de vue qui n'a jamais été convenablement précisé, mais qui s'est offert certainement à l'esprit des chimistes qui observent avec intérêt la marche et le mouvement de la science, nous rassure pleinement sur la solidité des équations qui reposent sur de bonnes analyses.

Si quelqu'un eût découvert, par exemple, que l'oxamide donne de l'oxyde de carbone et de l'urée par la chaleur, et que sa composition explique clairement cette conversion, la vérité introduite ainsi dans la science, serait demeurée intacte, alors même qu'un autre chimiste aurait découvert de son côté, la conversion de l'oxamide en cianhydrate d'ammoniaque.

Le seul devoir qui soit imposé aux chimistes qui veulent travailler sérieusement au progrès de la science, consiste donc, lorsqu'un corps pyrogéné se présente dans leurs recherches, à n'en laisser sa production inexpliquée, qu'après avoir épuisé toutes les ressources de l'analyse. L'expérience a si souvent prouvé que l'analyse est un guide fidèle en pareille matière, qu'ils peuvent lui accorder pleine confiance, comme au moyen le plus sûr et le plus prompt de parvenir à la découverte de la vérité.

Puisque la chaleur modifie si facilement un grand nombre de maières organiques, on ne sera plus étonné de voir avec quelle circonpection les chimistes sérieux admettent certains résultats de l'analyse les matières organisées. Les sucres incristallisables, les matières exractives de la viande ou des végétaux sont des produits toujours uspects, en ce sens qu'au lieu de représenter des corps existants éellement dans la matière qui les fournit, ils offrent toute l'apparence de corps résultant de quelque altération occasionnée par la haleur.

haleur.

Considérée dans ses applications à la pharmacie, l'action de la chaleur sur les matières organiques offre des faits qui rentrent nécessairement dans l'une des deux divisions que j'ai essayé de caractériser.

Tantôt on se propose de conserver et d'extraire seulement certains principes existants dans la matière organique, et alors il faut opérer à la température la plus basse et rendre le traitement aussi rapide que l'on peut. De plus, comme il est presque toujours utile de se mettre à l'abri de l'action de l'air, on voit qu'un grand nombre d'extractions de produits solubles ou volatils se feraient bien mieux par des évaporations dans le vide ou par des distillations dans un courant d'acide carbonique, qu'au moyen des procédés généralement en usage.

Tantôt on se propose, au contraire, de produire à l'aide d'une substance déterminée et par l'action de la chaleur des produits nouveaux, et dans ce cas on ne saurait se renfermer trop scrupuleusement dans l'emploi des recettes primitives. Nous avons vu que les produits pyrogénés sont rarement simples, nous avons vu qu'il est souvent difficile d'y démêler des corps en petites proportions, et dès lors il demeure évident qu'il faut préparer le vinaigre radical, l'huile animale de Dippel ou l'esprit volatil de corne de cerf, précisément comme le prescrivent les pharmacopées, sans se croire autorisé à les remplacer par les corps que l'analyse y démontre comme formant la masse essentielle de ces produits. Leur activité peut être due à des substances en petite proportion qui n'ont pas été remarquées d'abord par les chimistes, comme on en a déjà si souvent fait l'expérience.

Ce n'est pas que la chimie renonce à tout jamais à expliquer la nature de ces produits et à les remplacer par des substances plus simples, mais tant qu'elle n'a pas donné sur ce point des preuves complètes et suffisantes pour les applications délicates à l'art de guérir, il convient de s'abstenir.

TABLE DES MATIÈRES.

*